

SÉRIE A, N° 388
N° D'ORDRE : 412

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
MENTION : SCIENCES

PAR

F. BAHMANYAR

Ingénieur civil des Mines de Paris
diplômé de l'Ecole Supérieure de perfectionnement industriel



1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'osmose électrique
à travers un diaphragme de kaolin.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 Janvier 1939 devant la Commission d'examen.

MM. EUGÈNE DARMOIS..... *Président.*
FRANÇOIS CROZE
JEAN VILLEY *Examineurs.*



PARIS
IMPRIMERIE PUBLICITAIRE DES BANQUES
17, Rue Duphot

SÉRIE A, N° 388
N° D'ORDRE : 412

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
MENTION : SCIENCES

PAR

F. BAHMANYAR

Ingénieur civil des Mines de Paris
diplômé de l'Ecole Supérieure de perfectionnement industriel



1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de l'osmose électrique
à travers un diaphragme de kaolin.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le Janvier 1939 devant la Commission d'examen.

MM. EUGÈNE DARMOIS..... *Président.*
FRANÇOIS CROZE
JEAN VILLEY *Examineurs.*



PARIS
IMPRIMERIE PUBLICITAIRE DES BANQUES
17. Rue Duphot





A SA MAJESTÉ IMPÉRIALE

REZA SCHAH PAHLAVI

et

SON ALTESSE ROYALE

MOHAMAD REZA PAHLAVI

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Qui, par les soins assidus dont ils m'ont entouré, m'ont permis de mener à bien mes études, je dédie ce dernier travail, témoignage de mon filial amour et de ma vive gratitude.

A MES FRÈRES MANOUTCHEHR ET HOUCHANG

Avec l'assurance de ma fraternelle affection.

A MA FAMILLE

ET

A TOUS CEUX QUI M'HONORENT DE LEUR AMITIÉ

Témoignage de ma très cordiale sympathie.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR E. DARMOIS,

Professeur de Physique
à la Faculté des Sciences de Paris

*Hommage respectueux et témoignage
de notre gratitude pour l'aide qu'il nous a
prodiguée au cours de notre recherche par
son encouragement et ses précieux con-
seils.*

A MESSIEURS LES PROFESSEURS
JEAN VILLEY ET FRANÇOIS CROZE

Hommages respectueux.

PRÉAMBULE

La présente thèse est consacrée à l'étude de l'Osmose électrique à travers des diaphragmes et apporte tout particulièrement une contribution théorique et expérimentale en ce qui concerne le kaolin.

Après avoir retracé, dans ses grandes lignes, le développement historique du problème, afin de montrer davantage l'importance de la présente recherche, nous avons rappelé brièvement la théorie actuelle de l'électro-osmose et avons essayé de représenter son mécanisme tel qu'il soit concevable à nos sens, conformément aux idées actuelles de la Physique moderne.

La deuxième partie du présent travail étudie la filtration — sous l'action du champ électrique — au travers des diaphragmes en kaolin. C'est ici que nous touchons à la partie réellement originale de notre travail.

Dans cette étude, nous avons tenté de systématiser les résultats acquis expérimentalement et relatifs tout spécialement à la variation de l'Osmose électrique, du produit du temps d'écoulement par la différence de potentiel, de l'intensité totale du courant et la mobilité ionique en fonction de la concentration.

Ensuite, nous avons cherché de mettre en évidence, dans l'appareil que nous avons conçu, la conductibilité superficielle

pour la comparer avec la conductibilité en masse. Ce point nous a permis d'effectuer une répartition exacte de l'intensité totale du courant en intensité dite **superficielle** et en courant dénommé **voltaïque**.

La valeur du rapport entre ces deux courants suggère un maximum pour des concentrations très faibles.

Il résulte de notre étude que, contrairement à ce qui se passe dans la plupart des cas, l'Osmose électrique de KCl, à travers le kalolin, ne varie pas d'une manière continue avec la concentration.

La perméabilité du diaphragme est un facteur prépondérant dans la vitesse de l'électro-osmose.

Nous tenons à renouveler ici toute notre gratitude à nos chers maîtres : MM. E. Darbois, J. Villey et F. Croze, qui nous ont toujours soutenu avec bienveillance au cours de nos recherches.

Nous tenons particulièrement à exprimer nos plus sincères remerciements à M. Oleg Yadoff, ingénieur-docteur, pour sa cordiale collaboration qu'il nous a inlassablement prêtée en qualité de chef des Laboratoires des recherches scientifiques.

F. Bahmanga

OSMOSE ELECTRIQUE

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

ET

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

I. — Si l'on partage une solution aqueuse en deux régions par un diaphragme poreux et si l'on crée une différence de potentiel entre ces deux régions, le liquide se met aussitôt à filtrer au travers du diaphragme.

On appelle *osmose électrique* le phénomène ainsi observé, pour rappeler qu'il y a filtration au travers d'un diaphragme comme dans l'*osmose* proprement dite.

Ce phénomène, qui tend actuellement à prendre une très grande importance industrielle, a été signalé, vraisemblablement pour la première fois, par REUSS (1), au début du XIX^e siècle. Cet auteur plongeait deux électrodes dans l'eau contenue en deux tubes ouverts plantés dans un même bloc d'argile humide. En faisant passer un courant électrique entre ces deux élec-

(1) Mém. de la Soc. Imp. Moscou, t. II, p. 332, 1808.

trodes, il vit le niveau de l'eau monter dans un tube et baisser dans l'autre, en même temps que de légères particules d'argile, *se déplaçant dans le sens inverse*, donnaient une apparence laiteuse au liquide du tube où l'eau s'abaissait. Cette excellente observation, mal interprétée, resta peu connue.

En 1816, PORRET (1) signala que l'eau pouvait être « *entraînée* par le courant électrique » au travers de couches de sable, ou même de membranes animales.

BECQUEREL (2), ARMSTRONG, DANIELL, FARADAY firent plus tard quelques observations analogues.

Au surplus, il ne s'agit pas d'un phénomène bien difficile à percevoir, car on réalise aisément des conditions telles que cent grammes d'eau traversent la paroi à la faveur d'un courant électrique qui, dans le même temps, libère seulement un milligramme d'hydrogène.

II. — La première étude sérieuse de ce phénomène est due à WIEDEMANN (3), qui étudia quantitativement l'osmose électrique au travers d'un diaphragme poreux et en donna les lois principales qui peuvent être exprimées de la manière suivante :

1° *La quantité de liquide transporté au travers d'un diaphragme donné est directement proportionnelle à l'intensité du courant et généralement inversement proportionnelle à la conductibilité du liquide.*

2° *Dans le cas d'un diaphragme de structure constante, pour un champ donné, le débit est indépendant de l'épaisseur du diaphragme et proportionnel à sa section droite.*

3° *La pression créée par l'électro-osmose est proportionnelle à l'intensité du courant pour une paroi donnée et à l'épaisseur du diaphragme pour une intensité déterminée.*

En 1861, FREUND (4) montrait que, dans le cas des solutions, le débit est proportionnel à la concentration du liquide.

(1) PORRET. Thomson Journ., N° 7., 1816.

(2) BECQUEREL. Traité d'électricité, Vol. III, p. 102-1835.

(3) WIEDEMANN. Poggendorf Annal. 87, p. 321, 1952..

(4) FREUND. Wiedemann Annal., Vol. VII, p. 1861.

III. — Environ dix ans après WIEDEMANN, la question fut reprise par QUINCKE (1), qui obtint des résultats nouveaux et importants et qui, au contraire de son prédécesseur, sut formuler une hypothèse féconde pour expliquer qualitativement l'osmose électrique. D'ailleurs, HELMHOLTZ (2) la précisa et montra qu'elle conduisait à des conséquences en accord quantitatif avec les faits observés.

Au lieu de prendre un diaphragme poreux, QUINCKE utilisa des tubes capillaires et retrouva, dans ce cas schématique, les lois signalées par WIEDEMANN. Il constata en plus que la filtration osmotique ne se produit pas forcément dans le sens du courant; elle avait lieu en sens inverse dans le cas d'une espèce particulière d'alcool pur du commerce ou de l'essence de térébenthine, lorsque le tube capillaire a été enduit de gomme laque.

Il observa aussi que la nature de la paroi du tube capillaire joue un rôle important : par exemple, l'ascension dans un tube de verre est beaucoup plus grande que dans un tube argenté. En outre, cette ascension ne s'observe qu'avec des liquides peu ionisés; c'est ainsi qu'une solution de chlorure de sodium à 0,1 % n'accuse aucun déplacement.

QUINCKE rechercha, de plus, quelle surpression h équilibre exactement les forces productrices d'osmose et trouva que h est inversement proportionnel au carré du diamètre du tube employé. Au cours de ces mêmes travaux, il arriva à montrer la *réversibilité du phénomène osmotique*, c'est-à-dire qu'en appliquant une pression d'un côté de la paroi poreuse, de façon à faire écouler le liquide au travers du diaphragme, il y avait création d'une différence de potentiel.

Les lois de ce nouveau phénomène étaient les suivantes :

1° *La chute de potentiel est proportionnelle à la différence de pression entre les deux compartiments et indépendante de la grandeur de la surface filtrante et de son épaisseur.*

(1) QUINCKE. Poggendorf Annal., Vol. CXIII, p. 513, 1961.

(2) HELMHOLTZ. Ann. d. Ph. et Ch., 7, p. 337.

2° *La nature de la cloison joue un rôle important.* Voici les valeurs en volts de cette chute de potentiel au travers de quelques diaphragmes différents :

Amiante	0,22	Sable quartzeux	6,20
Argile cuite	0,36	Soie	1,25
Ivoire	0,031	Soufre	9,77
Porcelaine	0,20	Vessie	0,015

Ces différences de potentiel sont d'ailleurs d'autant plus grandes que le liquide contient moins d'électrolytes en solution. Ces mesures furent reprises par CARMAN et FRITTS qui trouvèrent des nombres analogues :

Eau distillé ordinaire, diaphragme en verre d'Iéna : 2 volts par atmosphère ;

Eau distillée ordinaire, diaphragme en verre Pyrex : 8 volts par atmosphère.

IV. — Parallèlement à ces recherches, QUINCKE étudiait le déplacement des particules en suspension sous l'influence du courant électrique. Ce phénomène, appelé *électrophorèse*, *cataphorèse* ou *anaphorèse* électriques, est intimement lié à l'osmose électrique et peut être considéré comme étant l'inverse de l'électro-osmose, dans le cas où le diaphragme n'est plus fixe, mais, au contraire, constitué par des particules en suspension.

Considérons, pour simplifier, le cas d'une particule unique, éloignée de toute paroi, assez ténue pour que sa vitesse de chute soit négligeable, et placée dans un champ électrique. Si la particule était maintenue immobile, le liquide chargé glisserait à sa surface, comme il arrive dans l'osmose ; mais la particule n'est pas immobile ; elle est entraînée par la force subie par la charge qu'elle porte, elle se déplace en sens inverse du liquide, d'un mouvement uniforme. La vitesse relative v des deux couches électriques de contact semble d'ailleurs devoir être la même que si la particule était maintenue immobile, en sorte que la vitesse d'une particule donnée soit proportionnelle au champ électrique, proportionnelle à la différence de potentiel

entre la particule et le liquide, et inversement proportionnelle à la viscosité du liquide.

Ce déplacement de la particule parallèle au champ électrique a été déjà observé dans l'expérience de REUSS (1808), où l'on voyait l'argile et l'eau se déplacer en sens inverse. JURGENSEN (1) (1860) paraît avoir affirmé le premier que toute particule en suspension aqueuse, que traverse un courant électrique, se meut « *en remontant le courant* » ; ce qui est vrai pour le charbon, le platine, le cuivre, l'oxyde de fer, le carmin, la poudre de lycopode et diverses matières organiques ; mais la généralisation de cette observation est inexacte.

QUINCKE fit une étude sérieuse du phénomène, augmentant beaucoup le nombre des substances essayées. Il trouva que, dans l'eau, toutes les particules remontent le courant. Il fit enfin des mesures de vitesse, en observant au microscope le déplacement de poudre de lycopode, et il indiqua l'origine de tous ces mouvements dans *l'électrisation de contact*. Les conclusions de QUINCKE sont les suivantes : le phénomène du transport de particules sous l'action d'un champ électrique est entièrement général, il se produit aussi bien dans l'essence de térébenthine que dans l'eau, aussi bien avec des poussières gazeuses formées par des bulles très fines qu'avec des poussières solides, et la vitesse que prennent les particules est proportionnelle au champ qui les déplace.

En 1872, ainsi que l'avait fait QUINCKE pour compléter les expériences de WIEDEMANN, ZOELLNER montra que la chute de potentiel créée par la filtration d'un liquide sous pression fixée au travers d'un diaphragme est également observée lorsqu'au lieu d'une paroi poreuse on utilise des tubes capillaires.

En 1897, GOURÉ DE VILLEMONTÉE (2) fit des observations analogues et précisa, en outre, que ce phénomène ne se produit pas, ou tout au moins se produit très peu, avec des liquides conducteurs.

(1) Archiv. für Anatomie und Physiologie, p. 573, 1860.

(2) GOURÉ DE VILLEMONTÉE. Journal de physique, T. VI, p. 59, 1897.

V. — COEHN, en 1898 (1), crut avoir trouvé une règle permettant d'indiquer à l'avance le signe et la charge de la particule. Il disait qu'un corps de forte constante diélectrique se charge positivement au contact d'un corps de constante diélectrique plus faible. C'est ainsi que, par rapport à l'eau qui a une constante diélectrique particulièrement grande, la règle de COEHN indique que la plupart des corps doivent se charger négativement. L'expérience prouve, en effet, que dans un grand nombre de cas, cette règle se vérifie même pour des corps aussi différents que le platine, le charbon, le carmin, le lycopode.

Mais si cette règle est applicable, avec quelques restrictions signalées par BRIGGS (2), au liquide pur, elle se vérifie moins bien avec les solutions d'électrolytes.

La loi de COEHN fut réfutée par PERRIN (3), qui montra que, dans certains cas, un même solide est positif vis-à-vis du liquide, tandis que, dans d'autres cas, il est négatif, et que si l'électrisation des granules et du liquide est bien dûe aux ions provenant de la dissociation des traces de sels toujours présentes dans le liquide, cette électrisation peut changer de signe suivant la nature et la quantité des substances en solution dans le liquide.

C'est ainsi qu'il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide ou de potasse dans une solution d'albumine pour changer le sens de transport de ce produit. Or, il est évident qu'une modification aussi faible de la nature du milieu ne peut avoir sur la constante diélectrique qu'un effet absolument négligeable.

VI. — En 1904, J. PERRIN, dans un travail demeuré classique, cherche à mettre en évidence le mécanisme de l'électrisation de contact et à déterminer *a priori* en signe et grandeur la différence de potentiel par contact entre deux corps de nature connue, et en particulier la charge des parois employées dans l'osmose électrique.

(1) COEHN. Wiedemann Annal., Vol. LXIV, p. 227, 1898.

(2) BRIGGS. J. Physical Chemistry, Vol. XXI, p. 204, 1917.

(3) PERRIN. J. de Chimie-physique, T. III, p. 50, 1904.

Toutes les expériences de cet auteur ont été faites en milieu aqueux, et les résultats sont les suivants :

1° *L'osmose électrique est facile pour les liquides dont la viscosité est faible et le pouvoir ionisant considérable.*

2° *En l'absence de radicaux polyvalents, toute substance non métallique est positive en liqueur acide, négative en liqueur basique.*

D'après PERRIN, le sens du transport est sous la dépendance de la réaction acide ou alcaline du liquide dans lequel se trouvent les particules, c'est-à-dire de son pH.

Cette règle est vraie pour un grand nombre de corps appartenant à des groupements chimiques différents : oxyde de chrome, de cobalt, carbonate de zinc, sulfure de zinc, sulfate de baryte, carborundum, acide borique, gélatine.

Dans certains cas, d'ailleurs, le changement de marche correspond à une variation extrêmement petite dans la réaction du milieu ; c'est ainsi que le naphthalène est positif dans une solution N/5.000 d'acide chlorhydrique et négatif dans une solution N/5.000 de potasse, correspondant à une concentration de 11 milligrammes de potasse par litre.

Ces recherches ont été confirmées par M. BAUDOUIN (1) dans le cas de l'alcool méthylique, par ASCOLI (2) dans le cas de l'ammoniac liquide, et par GUILLAUME (3) et BARRALT (4).

Cependant, cette règle se trouve parfois en défaut. En effet, le résultat obtenu par PERRIN équivaut à dire que l'endosmose électrique porte la solution acide au travers du diaphragme de la cathode à l'anode, et la solution alcaline de l'anode à la cathode. W. O. BANCROFT (5) montre comment on peut se rendre compte de certaines exceptions apparentes. Ces exceptions sont dues, d'après lui, à l'*inégaie adsorption des ions de*

(1) BAUDOUIN. C. R. Vol. CXXXIII, p. 898 et 1165, 1904.

(2) ASCOLI. C. R. Décembre 1903 et C. R. vol. CXXXVII, p. 125 et 411, 1918.

(3) GUILLAUME. C. R. vol. CXLVII, p. 153, 1918.

(4) BARRALT. Zeit. Elektro., vol. XVIII, p. 221, 1912.

(5) W.-O. BANCROFT. (Chemistry, t. 15, p. 313-318 ; 4-1912.)

deux signes. Il indique les conséquences que peut avoir, sur la nature des dépôts électrolytiques, la présence des colloïdes ou un commencement d'hydrolyse. Puisque la concentration *iso-électrique* est celle où les anions et les cations sont absorbés en quantité équivalente, il s'ensuit qu'on ne peut tirer aucune conclusion relative aux potentiels mêmes de mesures du point isoélectrique, sauf dans le cas très improbable où l'absorption des anions et des cations serait nulle.

Une autre conséquence intéressante est que nous ne pouvons affirmer que la différence de potentiel entre un métal et une solution aqueuse est fonction de la seule concentration des ions du métal. Elle doit varier, dans une certaine mesure, avec la nature de l'anion et celle des autres cations présents, en tant que ceux-ci peuvent être absorbés par le métal en question.

Parmi les exceptions de la règle donnée par J. PERRIN, notons particulièrement que le soufre, le salol et le carborundum sont négatifs en milieu acide.

D'autres substances ont un sens de marche indépendant dans de grandes proportions de la réaction du liquide; ce sont par exemple:

La cellulose, dont la charge ne varie pas de 0,002 N alcalin à 0,03 acide;

Le kaolin, dont la charge ne varie pas de 0,001 N alcalin à 0,1 N acide;

La nitrocellulose, dont la charge ne varie pas de 0,001 N alcalin à 0,01 N acide;

La silice, dont la charge ne varie pas de 0 alcalin à 0,5 N acide.

J. PERRIN avait constaté que les anions et les cations polyvalents influent sur le sens de déplacement d'une particule; par exemple, l'albumine se déplace en solution acide vers la cathode; si l'on ajoute à peu près un demi-gramme par litre de ferrocyanure de potassium, le sens de transport s'inverse et l'albumine se dirige vers l'anode. Les ions trivalents et divalents agissent de la même façon, mais, comme nous le montrent

les travaux de J. PERRIN, un ion monovalent quelconque autre que H^+ ou OH^- contribue peu à peu à l'électrisation d'une paroi; l'influence des ions divalents est généralement très inférieure à l'influence des ions trivalents, elle-même inférieure à celle des ions tétravalents. C'est ainsi que:

Charbon positif devient négatif dans une solution N/4.000 d'acide sulfurique;

Kaolin négatif devient positif dans une solution N/1.000 d'aluminium;

$Mn O^2$ (—) devient (+) dans une solution N/500 de baryum;

$Cr Cl^3$ (—) devient (+) dans une solution N/500 de calcium.

Mais là encore la règle n'a qu'une valeur limitée.

En 1912, ELISSAFOFF (1) étudia le mouvement dans un champ électrique d'une couche liquide adhérente à une paroi de verre ou de quartz.

Avec toutes les solutions étudiées, le mouvement se fait vers la cathode, sauf avec $Th (SO_4)^2$ et le violet cristal. Ce mouvement est toujours plus lent que celui de $H_2 O$ pur, sauf avec KOH et $Na OH$. Des traces d'ions métalliques polyvalents exercent une action marquée, qui augmente en général avec la valence de l'ion. Le Hg divalent a une action qui dépasse de beaucoup celle des autres ions divalents et polyvalents. Les ions organiques, et surtout les matières colorantes, ont une action plus forte que celle qui correspond à leur valence.

VII. — En 1914, H. G. BYERS et C. H. WALTER (2) firent une étude de l'*osmose électrolytique*. L'appareil utilisé se compose d'une cellule simple à trois compartiments et les solutions employées sont $Mn O_4 K$, $Cl O_4 K$, borax, alun de K et chlorure de fer. Ils trouvèrent que l'osmose électrique peut produire un mouvement de l'électrolyte dans la direction du courant, dans le sens contraire ou simultanément dans les deux directions.

(1) ELISSAFOFF. Zeit Physik. Ch., t. 79, p. 385-420, 4-1912.

(2) H.-G. BYERS et C.-H. WALTER. (Am. Chem. Soc., t. 36, p. 2284-2291, 4-1914).

Dans certains cas, le mouvement part de deux électrodes avec plus de rapidité de l'une que de l'autre. Lorsqu'on emploie des membranes d'argile, l'endosmose est compliquée de sténolyse.

VIII. — En 1916, F. E. BARTELL et C. O. HOCKER (1) firent des essais analogues au travers de membranes de porcelaine, en employant les nitrates des métaux mono, di et polyvalents de concentration 0,0005 N à N ; les sels de K de 0, 1 N, HCl et Na ON de 0,001 N à 0,2 N.

Ils constatèrent que l'osmose diminue d'une façon continue à mesure que la concentration augmente.

Avec certaines solutions, il existe une concentration à laquelle correspond une osmose positive maximum. Pour d'autres, on a l'osmose négative minimum.

IX. — En 1921, A. GYEMANT (2) montra l'existence de l'osmose électrique pour les solutions de sels, de bases et d'acides dans l'eau au travers des membranes de collodion, kaolin, charbon, gélose, oxyde ferrique et papier filtre. Le déplacement s'effectue dans un sens ou dans l'autre. Du sens de transport on déduit le signe de la charge de la paroi. *Le collodion et la gélose sont toujours chargés négativement*; ce qui montre qu'il est inexact que toutes les membranes puissent être changées de signe en modifiant simplement l'acidité du liquide. Les phénomènes observés sont probablement régis par les *affinités chimiques* et le pouvoir d'adsorption des ions.

X. — A. STRICKLER et J. H. MATHEWS (2) constatèrent que la *perméabilité de la membrane* est un facteur important dans la vitesse d'endosmose. Cette vitesse n'est pas une fonction linéaire du voltage, pour des variations assez grandes. La règle de valence proposée par PERRIN ne paraît pas s'appliquer aux

(1) F.-E. BARTELL et C.-O. HOCKER. (Am. Chem. Soc., t. 38, p. 1029-1050, 5-1916.)

(2) A. GYEMANT. (Koll. Zeit., t. 28, p. 103-114, 3-1921.)

(3) A. STRICKLER et J.-H. MATHEWS. (Am. Chem. Soc., t. 44, p. 1647-1662, 8-1922.)

solvants non aqueux étudiés. La direction de l'endosmose n'est pas déterminée par le rapport des constantes diélectriques, bien que celui-ci mesure probablement l'amplitude de l'écoulement. A la suite de ces recherches, les auteurs exposent une théorie d'*adsorption orientée* qui explique la production d'une charge primitive à la surface de contact de la membrane et du solvant.

XI. — En 1922, pour montrer les différences définies qui existent entre le potentiel de membrane et le potentiel de cataphorèse, LOEB (1) a étudié la variation du potentiel de cataphorèse de particules de protéines par l'addition des sels, en se servant de la méthode microscopique d'ELLIS (2).

XII. — Des travaux remarquables sur l'osmose électrolytique furent effectués en 1924 et 1925 par F. FAIRBROTHER et H. MASTIN (3), à la suite des expériences de FREUNDLICH (4). L'appareil utilisé par ces auteurs est d'une installation assez compliquée et le mouvement du liquide au travers du diaphragme est mesuré de la même façon que dans l'appareil BRIGGS (5), c'est-à-dire par le mouvement d'une bulle d'air dans un tube capillaire.

La figure (1) présente le schéma de l'installation utilisée par ces auteurs. L'appareil est fixé à une tringle métallique par les deux supports F, F et ses différentes parties sont réunies ensemble par des joints maintenus en place à l'aide de ressorts métalliques très légers et de cols en fil de cuivre. Ces joints sont soigneusement recouverts d'une couche épaisse de paraffine qui assure l'étanchéité complète. L'ensemble de l'appareil est immergé jusqu'au niveau X Y dans un thermostat à l'huile.

Le diaphragme, réduit en poudre, est introduit dans le compartiment central A par le tube latéral T et maintenu

(1) LOEB (J. Gén. Physiol. ; t. V, p. 89-107 et p. 109-126, 1922.)

(2) ELLIS (Zeit. Phys. Chem, t. LXXVIII, p. 321, 1911.)

(3) F. FAIRBROTHER et H. MASTIN (Chem. Soc., t. 125, p. 2319-2330 ; 11 1924) (t. 127, p. 322-327 ; 2-1925) et (Chem. Soc. t. 125, p. 2495-2501 ; 12-1924).

(4) FREUNDLICH (Kapillar Chimie. 1922).

(5) BRIGGS (J. Physical Chem., 1918-221256.)

en place par deux disques de gaze en soie bien tendus. Pour éviter l'inclusion des bulles d'air, on remplit l'appareil d'eau, on introduit la matière du diaphragme sous l'eau en ayant soin de bien le secouer et on le laisse se déposer toute une nuit.

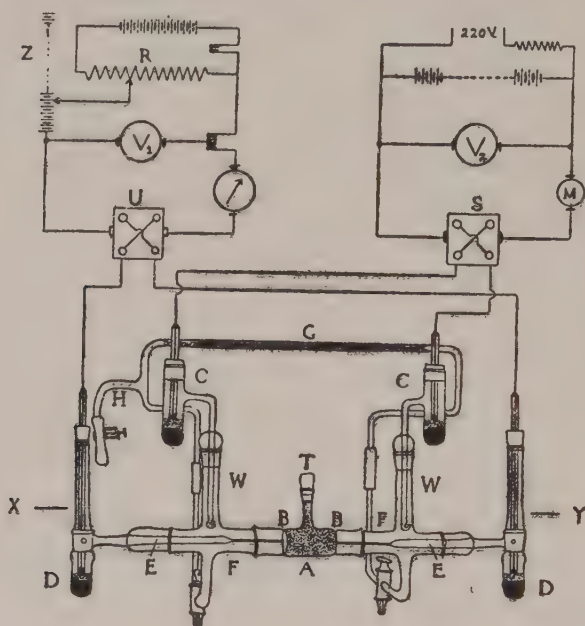


Fig. 1. — A : compartiment central recevant le diaphragme réduit en poudre ; B : joints en poterie ; C : arrivée du courant ; O : électrodes servant à mesurer le potentiel du diaphragme à l'aide du potentiomètre V et des tubes effilés E ; F : supports pour fixer l'appareil ; C : tubes capillaires indiquant le sens de l'osmose électrique et mesurant la quantité du liquide transporté par le déplacement d'une bulle de gaz.

Le potentiel de 220 v. pris directement au tableau de distribution charge une série de batterie formée de petites cellules secondaires. Un commutateur réversible S et un micro-ampèremètre M sont placés dans le circuit. Le courant arrive par les deux électrodes placées dans les vases C, C contenant une solution saturée de chlorure potassium calomel ; il passe dans

les tubes de connexion remplis d'une solution de 5 % Agar-Agar dans K Cl et traverse le diaphragme. Ces tubes de connexion sont légèrement recourbés à leur extrémité inférieure et on diminue ainsi considérablement la diffusion de K Cl.

Sur le schéma, à gauche et en haut, on a présenté le montage électrique permettant de mesurer la différence de potentiel entre les deux faces du diaphragme. Une batterie de 100 v. a été employée, le potentiel Z peut être varié par le commutateur réversible U et arriver à 20 v. La chute de potentiel à travers le rhéostat R est de 25 v. et peut varier dans le même sens que Z ou le sens opposé.

Les deux tubes E, E, remplis d'eau et effilés à leur extrémité, touchent la surface du diaphragme et se communiquent aux deux vases à électrodes D, D. Ces vases sont remplis d'une solution saturée de calomel dans chlorure de potassium.

Quand le galvanomètre ne montre aucun écart, on lit, sur V, la chute du potentiel à travers le diaphragme.

Les auteurs n'ont pas trouvé le changement de sens indiqué par PERRIN et BRIGGS pour un diaphragme de carborundum dans un milieu acide, et ils prétendent que l'inversion du sens du transport électrique était causée par les impuretés contenues dans le diaphragme, surtout que ni BRIGGS ni PERRIN n'indiquent, dans leurs travaux, la manière qu'ils avaient adoptée pour purifier le carborundum utilisé.

En outre, ces auteurs ont montré l'importance de l'accroissement de la conductibilité des solutions dans les espaces capillaires. Ils font une étude expérimentale de ce phénomène au travers de diaphragmes de poudre de verre d'Iéna et de carborundum, en utilisant toute une série de solutions électrolytiques. Pour des solutions étendues de sels, ils ont constaté une augmentation de la conductibilité de quelques pour cent, tandis que, dans le cas des acides forts, cet accroissement est moins appréciable.

Le changement de la conductibilité d'une solution dans les espaces capillaires a été déjà mentionné par WAGENMAN (1), qui cite qu'un corps poreux, tel que le charbon ou la poudre fine de silice, attire par adsorption certains éléments de liquide ; de ce fait, les pores du diaphragme se couvriront, comme l'avait déjà démontré QUINCKE, d'une couche de la solution concentrée.

De même, M. SAXEN (2), en faisant ses études expérimentales sur la réciprocité entre l'osmose électrique et la différence de potentiel de courant, fait mention d'un tel changement de conductibilité, et constate en plus que la variation de la concentration est plus notable dans le cas de l'électroosmose que dans le cas de la production d'une différence de potentiel par pression.

SMOLUCHOWSKI (3) avait déjà, théoriquement, pronostiqué que la conductibilité d'un liquide augmente quand il se trouve dans les espaces capillaires ; ensuite, STOCK l'a prouvé expérimentalement pour quelques liquides organiques en contact avec la poudre de silice.

Cette augmentation de la conductibilité du liquide dans les espaces capillaires est probablement due à l'influence des *phénomènes superficiels* qui se produisent aux endroits du contact entre une masse liquide et un corps solide.

Pour des liquides n'ayant qu'une faible conductibilité spécifique, la conductibilité superficielle peut dépasser de maintes fois la conductibilité ordinaire, si les espaces capillaires sont très fins.

Pour les solutions suffisamment concentrées, l'influence des *phénomènes superficiels* dans les espaces capillaires peut être pratiquement négligée. Cette supposition, faite par SMOLUCHOWSKI pour une solution de chlorure de potassium à 1/10,

(1) WAGEMAN. Pogg. Ann., p. 600-601, 1832.

(2) SAXEN. Ann. d. Phys. und Chem., N. F. XLVII, p. 46.

(3) SMOLUCHOWSKI (Phy. Zeit., p. 529, 1905) et (Ans. An. Wiss., Cracovie, 1903).

avait été émise également par STOCK pour une solution de chlorure de sodium à 1 %.

FAIRBROTHER et MASTIN se sont basés sur cette supposition pour calculer la capacité du diaphragme, c'est-à-dire le rapport de la section effective de la membrane à sa longueur ; et ils ont évalué ensuite le potentiel électrocinétique en partant de la formule de HELMHOLTZ.

XIII. — En 1928, L. ORLOWA (1) étudia l'osmose électrique avec des suspensions de kaolin et d'alumine, et elle expliqua les particularités des couches avec une *adsorption primaire (ionique)* qui accroît la charge des particules et une *adsorption secondaire (moléculaire)* qui la diminue.

XIV. — Le *transport électrolytique de l'eau* fut étudié aussi par H. C. HEPBURN (2) en 1933. L'appareil utilisé par cet auteur est une cellule divisée symétriquement par un papier parchemin. La mesure du transport des chlorure et nitrate de cuivre sous l'effet du courant électrique montre que le débit croît d'abord avec la concentration, atteint un maximum, et décroît ensuite régulièrement. Pour des solutions très concentrées, la direction du transport est inversée. Cette inversion du courant liquide serait due au transport électrolytique de l'eau.



(1) L. ORLOWA (Zeit Physik. Ch., t. 134, p. 345-352, 1928.)

(2) H.-C. HEPBURN (Proc. Phy. Soc. London, T. 45, p. 755-764, 1933).

CHAPITRE II



MÉCANISME ET THÉORIE DE L'ÉLECTRO-OSMOSE

XV. — WIEDEMANN, pour exprimer le résultat de ses recherches, disait que la masse liquide transportée par le courant est proportionnelle à ce courant. Il croyait, en effet, que toute région du liquide où passe un courant est soumise, de ce fait, à une traction mécanique dans le sens du courant. Dans les conditions ordinaires, cette action nous échapperait, à cause des reflux dus aux forces hydrostatiques, qui empêcheraient le liquide de subir un déplacement notable. Mais l'interposition d'une cloison poreuse, assimilable à un faisceau de tubes capillaires, générerait suffisamment ce reflux pour que le transport devînt manifeste.

D'après cette hypothèse, pour une intensité donnée, tout élément dv de volume serait sollicité par une force proportionnelle à dv , et *c'est la traction exercée sur chaque élément de volume qui est la cause de l'osmose électrique*. Un calcul très simple, analogue à celui qui permet de retrouver la loi de POISEUILLE, montre en effet qu'alors le débit par osmose électrique serait proportionnel à la 4^e puissance du diamètre du tube employé.

Cette conclusion directe de l'hypothèse de WIEDEMANN n'est pas en accord avec les résultats de recherches signalés par QUINCKE.

XVI. — HYPOTHÈSE DE LA COUCHE DOUBLE. — On a coutume de dire que « *deux corps quelconques s'électrisent par contact* ». En d'autres termes, on admet que des charges électriques, développées et se séparant sitôt qu'il y a contact, forment sur les deux parois qui se touchent deux couches électriques de signes contraires, adhérentes à ces parois, et qui subsistent en équilibre, malgré l'attraction qui les sollicite l'une vers l'autre.

Il est donc équivalent de parler d'électrisation par contact ou d'admettre une *couche double*, formée par deux couches électriques très voisines, de signes contraires, attachées à des particules matérielles.

QUINCKE sut formuler une hypothèse féconde en proposant d'expliquer l'osmose électrique par l'électrisation de contact du liquide et de la matière qui forme le diaphragme.

D'après QUINCKE, la couche électrique située du côté de la paroi solide est formée de particules adhérentes à cette paroi; tandis que la couche qui se trouve du côté du liquide a une épaisseur inconnue, mais très faible et est assez éloignée de la paroi solide pour qu'on puisse considérer les particules matérielles qui la forment comme appartenant à un milieu fluide. Dans ces conditions, une force tangentielle d'origine électrique ou mécanique suffira pour déterminer un *glissement* de la dernière couche le long de la paroi.

On voit ainsi qu'en créant un champ électrique parallèle à la paroi, les charges mobiles de la couche située du côté du fluide se déplaceront dans le sens des lignes de force avec les particules du liquide auxquelles elles sont liées. Ces dernières entraîneront par frottement les particules plus lointaines, et il en résulte un déplacement observable du liquide (J. PERRIN).

XVII. — L'explication plus générale de l'électro-osmose est donnée par la Chimie des Colloïdes. GRAHAM définit les colloïdes comme des matières fortement polymérisées, et insolubles au sens ordinaire du mot, mais qui, par contre, possèdent la pro-

priété d'être des dissolvants, c'est-à-dire de se gonfler quand on les met au contact des liquides.

FREUNDLICH (1) avait constaté que les solutions colloïdales, ainsi que des suspensions et des émulsions, peuvent fixer superficiellement les molécules ou certains ions de corps dissous dans le milieu où ils sont plongés. Ces phénomènes, désignés sous le nom d'*adsorption*, sont dus aux *forces attractives créées par une surface solide ou liquide fortement développée*.

D'après OSTWALD (2), l'adsorption se produit lorsqu'il existe à la surface des corps en présence une différence de potentiel dont l'importance varie avec les changements de concentration des substances en contact.

Suivant l'origine de cette différence de potentiel, OSTWALD avait classé les phénomènes d'adsorption en différentes catégories : chimique, électrique, mécanique, thermique.

Ce phénomène, que l'on a cru longtemps d'ordre physique, paraît aujourd'hui, dans certains cas, de nature nettement chimique, comme le montrent les travaux de MALFITANO et de DUCLAUX (3) sur les colloïdes minéraux et de LOEB dans le cas de certains colloïdes organiques.

L'adsorption se produit, en effet, dans ces cas, avec ceux des ions qui doivent être attirés conformément à la nature chimique de la particule ; c'est ainsi que la silice de nature acide adsorbe les ions hydroxyle, tandis que l'hydrate ferrique adsorbe les ions hydrogène et que les corps polymérisés possédant à la fois des fonctions acides et des fonctions basiques sont susceptibles d'adsorber des ions positifs et négatifs, en formant ainsi, suivant les conditions du milieu, de véritables combinaisons.

(1) FREUNDLICH. Kappillarchemie, Leipzig, 1909.

(2) OSTWALD AND FISCHER. Theoretical and Applied Colloid Chem., p. 130, New-York, 1922.

(3) DUCLAUX. (Rev. des colloïdes, Vol. II, p. 70, 1924.)

D'après les recherches théoriques de LANGMUIR (1), le corps adsorbé forme, avec les molécules superficielles de l'adsorbant, *une véritable combinaison*, et les formules qu'il a établies ont été vérifiées dans le cas de l'adsorption des gaz par le charbon et les métaux, dans des conditions de températures et de pressions variables.

Ces considérations étant données, prenons un électrolyte quelconque contenant un colloïde en suspension : les granules colloïdaux fixent certains ions et ces ions communiquent leur charge aux granules qui se déplaceront dans le champ électrique créé par le passage du courant. Le transport se produit dans un sens ou dans l'autre, suivant que la différence de potentiel entre la particule colloïdale et le liquide en contact est positive ou négative : par exemple, la particule remonte vers l'anode en sens inverse du courant, si elle est chargée négativement par rapport au liquide, et descend le courant vers la cathode, dans le cas contraire. On voit ainsi que les choses se passent exactement comme dans une électrolyse ordinaire, avec cette différence que l'une des espèces d'ions entraîne dans son mouvement la matière sur laquelle elle est fixée. Une fois arrivé à l'électrode correspondante, ce complexe de colloïde et d'ion se décharge et les deux fragments se séparent alors en libérant l'ion chargé électriquement.

XVIII. — En résumé, l'électrophorèse, c'est-à-dire le *transport électrique des particules*, se produit par le déplacement des ions fixés sur les granules colloïdaux, et cette fixation, qu'on désigne sous le nom d'adsorption, est due à la différence de potentiel qui existe entre la particule et le liquide qui l'entoure. Retenons bien que cette fixation est un phénomène superficiel. Prenons un exemple concret : celui de l'alumine, par exemple, qui a été étudié par PERRIN ; on observe que ce corps qui a pour formule $Al^3 O^3$, est insoluble dans l'eau et neutre, mais qu'il possède à la fois les affinités d'une base, en donnant des

(1) LANGMUIR. (J. Am. Chem. Soc., T. 37, p. 1.139, 1915.)

sels comme un chlorure ou un sulfate, et celles d'un acide en donnant des aluminates avec les alcalins. Supposons qu'une suspension d'alumine a les mêmes affinités que l'alumine à l'état moléculaire ; une suspension d'alumine dans HCl donnera un Chlorure insoluble ionisé dont l'ion Chlore est l'ion négatif, l'ion positif étant formé par un complexe très gros. Cette formation de chlorure est un phénomène superficiel et ce sont, en effet, les molécules superficielles qui prennent part à la réaction, et il est possible de montrer que ces molécules ne forment qu'une petite partie de l'ensemble.

En réalité, le calcul montre que (la molécule d'alumine ayant un diamètre de $0,5 \text{ m}\mu$) une particule d'alumine ayant un diamètre de $1.000 \text{ m}\mu$ a $0,3 \%$ de ses molécules à la surface, c'est-à-dire qu'une telle particule n'a que 3 0/00 de ses molécules qui participent à la réaction de la fixation de l'ion Cl.

Dans l'électro-osmose, la charge électrique de l'un des ions est fixée sur la paroi et celle des ions de signe opposé est mobile avec le liquide ; et c'est le déplacement de cette charge, sous l'influence du courant électrique, qui provoque l'entraînement des particules liquides, comme nous l'avons déjà mentionné.

Malgré l'analogie qu'il y a entre l'électrolyse ordinaire et l'endosmose électrique, il faut, cependant, remarquer ceci : alors que, dans le premier cas, le signe de l'ion est déterminé par sa fonction chimique, il n'en est pas de même pour la charge de la particule, qui n'est pas connue *a priori*.

XIX. — THÉORIE DE HELMHOLTZ. — Nous avons vu précédemment que l'on pouvait expliquer les phénomènes de l'osmose électrique à partir des propriétés adsorbantes des colloïdes, amenant l'existence d'une différence de potentiel à leur surface de contact avec le milieu qui les entoure.

Cette théorie de QUINCKE était qualitative. HELMHOLTZ (1), en 1879, la précisa en tenant compte des lois connues sur l'écou-

(1) HELMHOLTZ Wiedemann's Annal., Vol. XVII., p. 351, 1879.

lement des liquides dans les tubes capillaires et montra qu'elle conduisait à des conséquences en accord quantitatif avec les faits observés.

Cette théorie fut vérifiée dans quelques-unes de ses conséquences par DORN (1), puis par LAMB (2) en 1888, et, enfin, reprise par SMOLUCHOWSKI (3) et PERRIN (4) qui en donnèrent un développement mathématique. SMOLUCHOWSKI démontra, en particulier, mathématiquement la supposition de HELMHOLTZ qu'un diaphragme est équivalent au système des tubes capillaires.

La formule de HELMHOLTZ, complétée par PELLAT, exprime l'osmose électrique par le *potentiel électrocinétique*, c'est-à-dire la différence de potentiel de la couche double qui se produit au contact des parois d'un diaphragme et la phase liquide en présence.

XX. — Une démonstration simple, donnée par PERRIN, conduit à la formule :

$$\varphi_1 = \frac{D}{4 \pi} \cdot \frac{\pi r^2}{\eta} \cdot \xi \cdot H$$

Si, au lieu d'un seul tube capillaire, on emploie un diaphragme poreux équivalent à un faisceau de n tubes de rayon r ayant pour section totale q et correspondant à un débit φ , on aura :

$$\varphi = \frac{D}{4 \pi} \cdot \frac{q}{\eta} \cdot \xi \cdot H$$

ou :

D : est la constante diélectrique du liquide.

ξ : la différence de potentiel entre la face immobile et la

(1) DORN. (Wiedemann's Annal., Vol. IX, p. 513; vol. X, p. 70, 1880.)

(2) LAMB. (Phi. Magaz. Vol. XV, p. 52. 1888.)

(3) SMOLUCHOWSKI. (Bul. Acad. Sciences Cracovie., Vol. II, p. 182. 1909.)

(4) PERRIN. (J. Chimie Phy., T. II, p. 606. 1904.)

face mobile de la couche double, autrement dit, le potentiel électrocinétique.

η : le coefficient du frottement intérieur.

H : le champ électrique.

On lit immédiatement sur cette équation que le débit est proportionnel au champ, proportionnel à la section droite du diaphragme, et indépendant de la longueur des tubes capillaires, c'est-à-dire de l'épaisseur du diaphragme : les lois de WIEDEMANN sont donc retrouvées par la théorie.

XXI. — JUSTIFICATION DE L'HYPOTHÈSE DE HELMHOLTZ. —

D'après HELMHOLTZ, il se forme à la surface de contact d'une particule d'une suspension quelconque, colloïdale ou non, et de l'électrolyte qui l'entoure, une couche électrique double dont l'un des feuillets, celui qui se trouve à la surface de la particule, est constitué par des ions adsorbés par cette particule, l'autre feuillet étant constitué par des ions électro-opposés rassemblés autour des premiers. Ces deux feuillets sont distants d'un écartement voisin des distances moléculaires, ainsi qu'il semble résulter des recherches de CONSTANTIN (1).

À la faveur de ces faits, il est possible d'expliquer les deux séries d'observations de J. PERRIN relatives à l'action du pH de la solution sur la charge des particules, ainsi que l'action des sels polyvalents.

1° *Action du pH de la solution.* — Prenons le cas d'une suspension d'alumine dans HCl. La charge de la particule est déterminée par le nombre d'ions négatifs Cl combinés aux ions superficiels de l'alumine, et naturellement cette combinaison est d'autant plus grande que l'acidité est plus forte. Il en résulte que la charge sera d'autant plus grande que le liquide sera plus acide. Dans le milieu alcalin, le phénomène sera absolument semblable, à ceci près que la charge de la particule, qui est un aluminate, sera déterminée par les ions positif K.

En milieu neutre, il se forme en même temps un aluminate

(1) CONSTANTIN. C. R., Vol. CLVII, p. 1.171, 1914.

et un sel d'aluminium, de sorte que la particule $Al^2 O^3$ portera des charges de deux signes ; on dit que l'alumine se trouve au point isoélectrique quand ces deux charges seront égales en valeur absolue. La position du point isoélectrique dépend de la force relative des fonctions acides et alcalines de la matière qui forme la particule. C'est ainsi qu'une particule à caractère plus fortement acide qu'alcalin aura son point isoélectrique en milieu acide. Ce fait a été démontré par S. CLIXELLI.

2° *Action des ions polyvalents.* — Nous avons vu que la charge des particules en suspension peut être renversée par l'addition des ions polyvalents et en particulier les ions de certains métaux lourds. On peut dire que, dans ces conditions, il se forme un nouvel ion complexe de signe opposé à celui de la particule déjà existante et qui peut entraîner, s'il se trouve en quantité suffisante, un changement de signe de l'ensemble (1).

Prenons encore le cas d'alumine en suspension dans l'acide chlorhydrique qui se déplace vers la cathode ; ajoutons au liquide du ferrocyanure de potassium en quantité suffisante, la particule d'alumine change de signe et se transporte vers l'anode. En effet, l'ion $Fe(CN)^6$ fournit à la fois les ferrocyanures d'aluminium et de potassium ; or, de ces deux produits, c'est le second qui se dissocie le plus en donnant naissance à des ions K ; ceux-ci se combinent à l'alumine en donnant un aluminate de charge opposée à celle du chlorure.

Ces exemples montrent d'une façon suffisante que les phénomènes d'électro-osmose sont sous la dépendance de l'affinité chimique et que la connaissance de cette affinité nous permet, dans un grand nombre de cas, de prévoir le sens du transport des particules et leur charge.

XXII. — La théorie de HELMHOLTZ est antérieure à celle d'ARRHÉNIUS. Depuis que GOUY a proposé le concept de la couche diffuse, on n'a pas fait la théorie complète de l'électro-

(1) M^{lle} CHOUCRON. Thèse, Paris, 1923.

osmose et des phénomènes connexes. Certains auteurs ont même prétendu que les formules d'HELMHOLTZ étaient incompatibles avec la théorie de GOUY.

Récemment, BIKERMANN (1) a repris les relations de GOUY et les a appliquées à l'écoulement à travers une fente, et a retrouvé les formules d'HELMHOLTZ.

Le même auteur donne ensuite la théorie du courant superficiel de SMOLUCHOWSKI, calcule le nombre de transport, évalue le courant obtenu quand on force un liquide à traverser la fente, et retrouve de nouveau, à quelques modifications près, l'expression d'HELMHOLTZ.

Enfin, dans une étude récente, AUDUBERT (2) a constaté la possibilité d'interpréter les phénomènes d'électrophorèse par la théorie de DEBYE.

ORIGINE ET NATURE DE LA COUCHE DOUBLE

XXIII. — La théorie d'HELMHOLTZ explique une grande partie des faits expérimentaux concernant l'électrophorèse et l'électroosmose que l'on connaît aujourd'hui, mais elle ne donne aucune indication sur l'origine de la formation de la couche double.

Plusieurs hypothèses ont été faites sur ce sujet. D'après HESEHOUS (3), l'abaissement de la tension superficielle de deux corps en contact libère une partie des électrons situés à la surface des particules ; les cations, plus mobiles, devancent les anions et il se produit une asymétrie dans la distribution de ces ions qui donne naissance à une différence de potentiel. Les expériences de NERNST (4) ont rendu vraisemblable cette hypothèse. On sait en effet que la différence de vitesse des ions

(1) BIKERMANN. J. J. (Z. Phys. Chem., p. 378-394; 163 A., 1933.)

(2) AUDUBERT. (J. Chimie Physique, T. 30, p. 89-101., 1933.)

(3) HESEHOUS. (J. Russe de Chim. Phys., Vol. 87, p. 29, 1905.)

(4) HERNST. (Zeit. Phys. Chim., Vol. 4, p. 129., 1899.)

entraîne une inégalité de diffusion et produit une différence de potentiel appelée *potentiel de diffusion*.

On peut se demander : la différence de potentiel entre les deux éléments de la couche double qui entoure les particules d'une suspension a-t-elle la même origine que le potentiel de membrane dû à un équilibre de DONNAN ?

On sait, en effet, que le pH agit de la même façon dans les deux cas ; mais les expériences de LOEB (1) ont montré que les sels modifient de façon différente les potentiels de membranes et les potentiels de cataphorèse. En effet, de faibles concentrations salines de sels tri et tétravalents changent le signe de la charge des particules dans le cas des potentiels de cataphorèse et pas du tout dans le cas des potentiels de membrane.

Il est probable que le potentiel de cataphorèse a une origine nettement différente de celle du potentiel de membrane et que les deux ions de charge opposée de l'électrolyte ne sont pas contenus à la même concentration dans les deux feuillets de la couche double ; par exemple, si le liquide est de l'eau, des forces spéciales au liquide amènent un excès d'ions OH dans la couche qui adhère à la particule solide et il reste un excès d'ions positifs dans la masse d'eau. On peut donc dire que les particules en suspension dans l'eau portent une charge négative, tandis que le liquide même est chargé positivement.

Ces différences définies qui existent entre le potentiel de membrane et le potentiel de cataphorèse rendent difficile l'explication du fait que ces deux potentiels varient de la même façon quand on modifie la concentration en ions H.

On peut dire que la différence de potentiel de cataphorèse est due à deux groupes de facteurs, les uns propres aux particules et liés à l'ionisation de cette particule, et qui l'emportent sur ceux de la deuxième catégorie entièrement propres à la solution qui entoure les particules.

D'après FREUNDLICH, la différence de potentiel de la couche

(1) LOEB. (Zeit. Phys. Chim., Vol. XXVIII, p. 439, 1899.)

double est due à une *adsorption sélective* qui se produit suivant la température, la nature du milieu, etc. C'est ainsi que l'alumine électropositive dans une solution diluée de HCl prend une charge négative dans une solution d'acide citrique parce que, dans ce second cas, l'adsorption des ions citriques négatifs est de préférence plus importante que l'adsorption des ions d'hydrogène (1).

Cette hypothèse est reprise, à l'heure actuelle, par quelques auteurs ; en particulier, A. STRICKLER et J. H. MATHEWS ont exposé une théorie d'adsorption orientée qui explique la production d'une charge primitive à la surface de contact de la membrane et du solvant ; au moment de l'adsorption, les molécules du solvant sont orientées à la surface de la membrane, produisant une charge par leur polarité ; s'il se trouve des molécules dissociées, elles affectent la charge de la membrane par l'adsorption spécifique des ions produits.

En réalité, la discussion sur ce point n'est pas terminée ; les recherches actuelles sur l'électrophorèse portent sur la preuve de l'identité entre le potentiel dû à la formation de la couche double et celui qui se forme, d'après NERNST, au contact de deux phases et dû à la *tension de dissolution*.

RENDEMENT DE L'ÉLECTROPHORÈSE ET DE L'ÉLECTRO-OSMOSE

XXIV. — Ces deux phénomènes reposent sur le déplacement de particules, soit solides, soit liquides, sous l'influence d'un courant électrique ; or, tout déplacement d'un corps soumis à des frottements nécessite une certaine force appliquée à ce corps, et consomme une certaine quantité d'énergie qui est empruntée au courant.

Ces deux phénomènes, comme l'électrolyse ordinaire, consomment donc de l'énergie électrique. Il y a cependant une

(1) BRIGGS. (J. Phy. Chem., Vol. XXI, p. 204, 1917.)

(2) A. STRICKLER et J. H. MATHEWS. (Am. Chem. Soc., T. XLIV, p. 1644-1662, 8-1922.)

différence fondamentale entre ces divers phénomènes, en ce qui concerne le rendement.

Dans l'électrolyse, la matière est transportée entièrement à l'état d'ions et il faut, pour déposer un poids de matière d'environ 100 grammes, une énergie de 50 watts-heure au minimum, opération qui revient trop cher surtout quand il s'agit du traitement de substances de bas prix, telles que les argiles, les minerais, le charbon, etc.

Dans l'électrophorèse, un ion transporte un poids de matière beaucoup plus considérable que le sien, pour la même consommation d'énergie et sans que, pour cela, sa vitesse soit notablement diminuée.

Finalement, pour une même dépense d'énergie électrique, on obtient un rendement supérieur à celui de l'électrolyse et ce rendement est d'autant plus élevé que les particules en suspension entraînées par les ions sont plus grosses et d'un poids élevé.

Théoriquement, le rapport du rendement électro-osmotique à celui de l'électrolyse pourrait atteindre une valeur infinie. Pratiquement, ce rapport est de l'ordre de 1.000. Pour obtenir un pareil rendement, il est, de plus, nécessaire d'avoir des liquides exempts de toutes traces d'électrolytes qui, non seulement consommeront une quantité d'énergie en chauffant le liquide, mais qui, le plus souvent, produisent des réactions secondaires nuisibles.

Pour obtenir un transport de liquide *maximum*, la formule de HELMHOLTZ : $\varphi = \frac{D}{4 \pi} \cdot \frac{q}{\eta} \cdot \xi \cdot H$, montre qu'il faut augmenter H ; en un mot, s'opposer à tout ce qui pourrait diminuer l'intensité du champ.

Le débit étant proportionnel à la constante diélectrique, on obtient les meilleurs résultats avec des liquides à grande constante, en particulier l'eau et les liquides aqueux.

Enfin la formule précédente montre que le rendement est d'autant plus grand que φ sera grand. Il est, en général, diffi-

cile de mesurer cette différence de potentiel entre le liquide et le diaphragme, mais on peut influencer la charge, soit des granules mobiles, soit du diaphragme, soit des deux, par des additions de nature diverse au liquide soumis à l'électrolyse et conduire ainsi à sa guise la marche des opérations et l'adapter à la nature des liquides à traiter.

En pratique, les deux suspensions qu'il s'agit de séparer ne sont pas généralement stables et, le plus souvent, l'une des deux coagule. D'ailleurs, il est inexact de rechercher dans chaque cas une application soit de l'électroosmose, soit de l'électrophorèse; le plus souvent, en effet, le résultat provient de l'action simultanée de ces deux phénomènes, combinés en général avec une électrolyse proprement dite.



DEUXIÈME PARTIE

OSMOSE ÉLECTRIQUE DANS UN DIAPHRAGME DE KAOLIN

XXV. — La filtration au travers d'un diaphragme quelconque sous l'action du courant électrique a été étudiée par de nombreux savants et, dans la première partie de cet ouvrage, nous avons rappelé, autant que le cadre de notre étude nous le permettait, les résultats déjà obtenus, ainsi que les théories émises pour expliquer ces phénomènes qui tendent actuellement à prendre une très grande *importance industrielle* ; leurs applications dans la *technique chimique* sont à la fois très variées et très nombreuses.

Parmi ces travaux, il faut citer en particulier ceux de H. RÉMY, qui nous ont poussé à entreprendre une étude sérieuse de l'endosmose électrolytique en utilisant des solutions très diluées et des appareils qui nous permettaient des mesures excessivement précises.

En effet, H. RÉMY (1), en continuant d'élaborer sa méthode de détermination de la dissociation des ions à l'aide des variations volumétriques des solutions aux électrodes, fut amené à étudier l'électrolyse des solutions cloisonnées, c'est-à-dire partagées en deux ou plusieurs régions par un ou plusieurs diaphragmes.

Son but était de trouver une *membrane idéale* qui, tout au moins dans des solutions concentrées, montre un transport électro-osmotique négligeable.

(1) H. RÉMY. (Z. Phys. Chem., 1915 : 89, 467; 1925 : 118, 161; 1926 : 124, 394.)

Trans. Faraday Soc., 1927, 23, p. 381.

Fortschritte der Chemie, 1927, 19.

En employant les diaphragmes de fleur de soufre, d'argile, de noir animal, de gélatine et de parchemin, il constata qu'on peut les diviser en deux groupes bien distincts :

Les membranes du premier groupe accusent un transport électro-osmotique qui croît rapidement avec la dilution ; à ce groupe appartiennent les membranes de fleur de soufre et d'argile.

Les autres membranes, telles que parchemin et gélatine, ont un effet électro-osmotique relativement faible et qui varie très peu quand on augmente la dilution de la solution.

D'après RÉMY, de tous ces diaphragmes, c'est le *parchemin* qui marque un transport électro-osmotique presque nul.

Ces résultats sont en parfait accord avec les expériences faites auparavant par M. BABOROVSKY (1) et VELICHEK.

Ces derniers auteurs, dans leurs travaux sur la détermination de la dissociation d'ions, avaient adopté une méthode analogue, qui repose sur l'examen des variations de poids des solutions aux électrodes ; à cet effet, ils employaient des cellules partagées en plusieurs compartiments par une membrane de parchemin.

Il résulte de ces expériences que, pour une concentration d'une molécule gramme par litre de sels halogènes et de métaux alcalins, l'osmose électrique peut être sûrement négligée, et que pour les concentrations de 1/10 N le phénomène se manifeste à peine pour certains sels seulement.

Dans le but d'éclaircir les propriétés électro-osmotiques des diverses membranes et, en même temps, vérifier les formules obtenues théoriquement, nous nous sommes proposé d'étudier ces phénomènes au travers de différents diaphragmes.

Le présent ouvrage concerne l'étude détaillée de l'endosmose électrolytique des solutions de *chlorure de potassium* au travers d'une membrane de *kaolin* qui présente la particularité d'être plus sensible à l'électro-osmose.

(1) Z. Physik. Chem., 1927, 129, 129; J. Chim. Phys., 1928., 25, 452.

PARTIE EXPÉRIMENTALE



DESCRIPTION DES APPAREILS

XXVI. — L'appareil que nous avons employé est en principe semblable à celui de FAIRBROTHER et MASTIN, et la figure 2 représente le schéma de l'installation considérablement simplifiée.

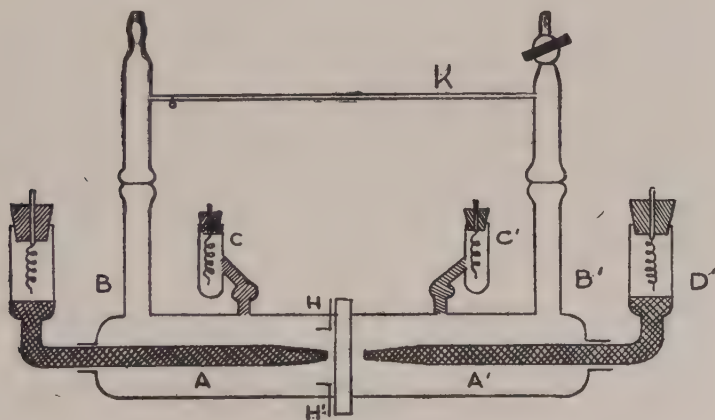


Fig 2. — Schéma de l'installation.

- A, A' et B, B' : La partie principale de l'appareil ;
H, H' : électrodes mesurant la conductibilité superficielle ;
C, C' : arrivée du courant ;
D, D' : mesurant la d. d. p. du diaphragme ;
K : tube capillaire.

Cet appareil est constitué de deux parties principales. La partie inférieure se compose d'un large tube horizontal A A' ayant un diamètre de trois centimètres, et de deux bras verticaux B B' soudés à ce tube horizontal que nous appellerons, par la suite, la *partie essentielle*.

Ces deux tubes verticaux sont munis de joints qui permettent de les relier d'une manière étanche à la moitié supérieure de l'appareil, qui est formée d'un *tube capillaire* maintenu par deux branches verticales E E'. L'extrémité de la branche E est fermée par un bouchon de caoutchouc, tandis que l'autre branche est munie d'un robinet R.

Le diamètre intérieur de ces deux branches, ainsi que celui des deux bras B et B', est d'un centimètre.

Le diaphragme utilisé est en kaolin pur; c'est un disque rond de cinq centimètres de diamètre et de 0,5 cm. d'épaisseur. Ce diaphragme est maintenu au milieu de la *partie essentielle* A A' par des joints élastiques; avant de le mettre en place, on le lave en utilisant deux litres d'eau distillée et, pour bien nettoyer les pores du diaphragme, on se sert d'une pompe à eau qui crée la dépression nécessaire pour la filtration de ces deux litres d'eau.

XXVII. — ARRIVÉE DU COURANT. — A la partie essentielle A A' de l'appareil sont réunis deux vases cylindriques C C' qui reçoivent les deux électrodes amenant à l'appareil le courant électrique.

Ces deux électrodes, formées de deux fils d'argent roulés en spirale, sont couvertes d'une couche de chlorure d'argent. A cet effet, on place la spirale d'argent, auparavant, dans une cuve à électrolyse contenant une solution de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium. On fait passer dans cette solution un courant de 20 ampères; la spirale d'argent forme l'anode et la cathode est en platine.

XXVIII. — MESURE DE POTENTIEL DU DIAPHRAGME. — Le potentiel de la membrane est mesuré par deux électrodes placées dans les vases latéraux D D'. La construction de ces électrodes est entièrement analogue à celle des électrodes qui amènent le courant.

Pour pouvoir mesurer la différence de potentiel à la surface même du diaphragme, les deux vases D D' portent deux allongements effilés à leurs extrémités et qui pénètrent jusqu'à la membrane.

Le contact de l'intérieur de l'appareil est obtenu à l'aide d'une solution solidifiée à 4 % d'agar-agar dans une solution de chlorure de potassium à 1/10 N.

XXIX. — TUBE CAPILLAIRE. — Le tube capillaire K, qui forme la partie la plus importante de la moitié supérieure de l'appareil, est en verre d'Iéna. Il est bien calibré avant le montage de l'appareil et a un rayon de 0,05 centimètres. Sur la surface extérieure du tube capillaire K sont marqués trois traits qui isolent sur ce tube deux parties mesurant chacune cinq centimètres. Un simple calcul montre que le volume intérieur de chacune de ces parties correspond à 0,0392 cm³.

A l'une des extrémités de ce tube capillaire, devant le trait, est soudé un bout de fil de platine qui pénètre à l'intérieur du tube. Par l'électrolyse au bout de ce fil métallique se dégage une bulle de gaz dont la translation permet de suivre les mouvements volumétriques de la solution qui filtre au travers du diaphragme sous l'action du courant électrique. La grosseur de la bulle est la plus avantageuse lorsque sa longueur est d'environ un millimètre.

XXX. — SOLUTIONS. — Les solutions soumises à l'épreuve sont, jusqu'à la concentration de 0,001 N, préparées par la dilution de la solution initiale d'une molécule-gramme de chlorure de potassium dans l'eau distillée. Les solutions suivantes sont préparées par la dilution de la solution de 0,001.

Pour obtenir la solution initiale, on pèse 74,53 grammes de chlorure de potassium pur que l'on dissout dans un litre d'eau.

Les expériences sont effectuées à la température de 25° C. dans un thermostat à huile chauffé électriquement.

Pour réunir parfaitement les différentes parties de l'appareil et assurer son étanchéité, on utilise un mélange de colophane et de cire d'abeille dans le rapport 1 : 1.

XXXI. — MONTAGE. — Le procédé de montage de l'appareil est le suivant :

Le diaphragme de kaolin est d'abord placé entre deux rondelles plates d'ébène, et on remplit de paraffine le peu de jeu qui peut exister entre les surfaces de contact, de manière à obtenir une étanchéité parfaite. En outre, les rondelles d'ébène sont couvertes d'une couche de paraffine pour qu'elles ne soient pas en contact avec la solution soumise à l'épreuve.

D'un côté du diaphragme sont fixées deux petites électrodes H et H', couvertes de noir de platine. Ces électrodes servent pour le contrôle de la conductibilité de la solution à l'intérieur de l'appareil dans la proximité la plus proche de la membrane.

A la membrane sont jointes les deux principales parties de l'appareil A et A' et le tout est collé ensemble avec un mélange de colophane et de cire.

Ensuite, on introduit les tubulures des électrodes latérales D et D', préparées à l'avance, dans la partie principale A A', en ayant soin de placer les extrémités effilées de ces tubulures de telle façon qu'elles arrivent jusqu'au diaphragme et soient dirigées l'une contre l'autre au centre de la membrane.

La position correcte de ces tubes est, ensuite, assurée par des presses spéciales placées entre les vases D, D' et les tubes B, B'.

L'appareil ainsi monté est rempli d'eau distillée, pour contrôler sa parfaite étanchéité.

La partie supérieure de l'appareil n'est collée qu'immédiatement avant la mesure, après avoir rempli la partie inférieure de la solution à étudier. Le remplissage de la partie supérieure même s'effectue par une pipette remplie de ladite solution.

Pour vider l'appareil et changer de solution, il faut toujours commencer par le décollement de la partie supérieure.

XXXII. — MODE OPÉRATOIRE. — La marche à suivre qui, dans toutes les mesures, demeure la même, est la suivante : un jour avant d'effectuer les mesures proprement dites, on lave l'appareil au moins trois fois par la solution qui doit être étudiée le lendemain.

Le lavage du diaphragme même s'effectue par l'osmose électrique, en changeant simultanément, de temps en temps, la direction du courant pendant une demi-heure.

Le lendemain, l'appareil est lavé de nouveau trois fois par la solution à étudier ; après quoi, on le remplit définitivement de celle-ci.

Ensuite, on place l'appareil dans le thermostat et on chauffe pendant deux heures électriquement à la température constante de 25°.

En même temps, on mesure la conductibilité λ' de la solution soumise à l'épreuve, par une méthode générale, à l'aide d'un vase à mesurer la conductibilité placé dans le thermostat, et dans les mêmes conditions de pression et de température.

L'intensité I du courant électrique qui passe dans l'appareil est mesurée directement par un ampèremètre à grande sensibilité.

La différence de potentiel dans le diaphragme V est mesurée par la méthode de compensation, en utilisant deux potentiomètres.

A chaque mesure, on effectue la commutation de la direction du courant, pour éliminer d'un côté les irrégularités éven-

tuelles de différences de potentiel des électrodes employées, d'un autre côté pour éliminer des influences accidentelles qui peuvent influencer le mouvement de la bulle de gaz, comme, par exemple, dans le cas où la position du tube capillaire ne serait pas tout à fait horizontale, etc...

Ensuite, on a mesuré le temps T pendant lequel la bulle de gaz parcourt la distance de cinq centimètres marquée par des traits sur le tube capillaire.

Le mouvement de la bulle s'effectue, pour toutes les solutions, vers la cathode et est observé à l'aide d'un viseur ; la bulle de gaz commence son mouvement d'une telle façon que, avant de parcourir la distance de cinq centimètres marquée par les traits, elle passe quelques millimètres afin de diminuer les erreurs occasionnées par l'accélération de la bulle.

Le diaphragme et la solution forment, comme on le voit, l'ensemble clos pareil à celui de BRIGGS, BENNET et PIERSON, et FAIRBROTHER et MASTIN.

MESURE ET RÉSULTATS DU CALCUL

XXXIII. — Les mesures sont faites à des différences de potentiel constantes : 0,8 — 1,0 et 1,2 volts. Cette différence de potentiel de la membrane est constamment contrôlée à l'aide d'un potentiomètre et réglée par un rhéostat jusqu'à 0,1 vol.

Pour chaque différence de potentiel, on mesure le temps T trois fois avant la commutation du courant et trois fois après la commutation.

L'intensité du courant I est lue trois fois :

- 1° lorsque la bulle de gaz est au commencement de la distance entre les deux traits ;
- 2° quand elle est au milieu de ce trajet ;
- 3° avant de dépasser le deuxième trait.

La conductibilité électrique de la solution, aussi bien dans l'appareil que dans le vase à mesurer la conductibilité, est toujours mesurée au commencement et à la fin de la mesure proprement dite, et on effectue toujours cinq mesures.

Les mesures sont effectuées en commençant par la solution diluée, et on continue en employant des solutions de plus en plus concentrées.

On prend soin que le diaphragme ne reste jamais sec.

Ces mesures directes nous donnent successivement l'intensité I , le temps T , et les conductibilités λ et λ' pour les différentes concentrations de chlorure de potassium.

Ci-dessous, nous allons présenter graphiquement ces quantités, en fonction de la concentration, et interpréter les anomalies manifestées au cours de l'expérience.

XXXIV. — VARIATION DU DÉBIT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION. — Les trois graphiques présentés sur la figure (a) indiquent le sens de la variation du temps T en fonction de la concentration pour les trois différentes valeurs $U_1 = 0,8$; $U_2 = 1$ et $U_3 = 1,2$ volt.

Rappelons que T est le temps mis par la bulle de gaz pour parcourir les cinq centimètres, séparés par les deux traits, dans le tube capillaire K ; ce temps est inversement proportionnel au volume du liquide filtré au travers du diaphragme sous l'action du courant électrique, ce qui revient à dire que T est inversement proportionnel au débit. On voit que, d'une manière générale, le débit diminue quand la concentration augmente. Néanmoins, à partir de la concentration de 0,050 molécule-gramme par litre, l'allure de la courbe devient irrégulière, passe par un maximum de coordonnées ($C = 0,025$, $T = 139,9$). Sur la fig. nous avons présenté seulement l'allure de ces trois courbes en accusant les maxima et les minima, sans tenir compte d'une échelle fixe. On voit que chaque courbe présente, entre les con-

centrations de 1 N et 0,00005 N, trois minima et deux maxima. L'effet curieux est que, pour chaque différence de potentiel, ces maxima et minima apparaissent à la même concentration, de

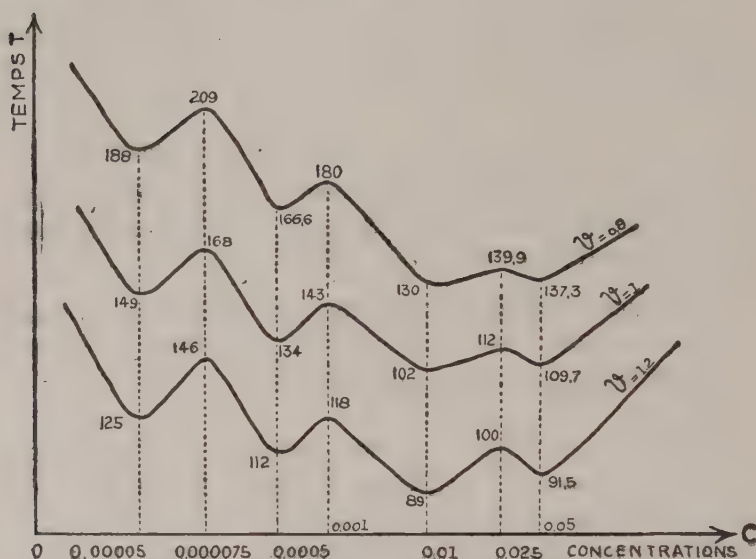


Fig. A. — Variation de l'osmose électrique en fonction de la concentration.

sorte qu'on peut conclure que les variations (T, C) sont probablement indépendantes de la différence de potentiel. On peut expliquer ces variations de la façon suivante : pour les concentrations élevées, l'endosmose électrolytique étant insignifiante, le débit augmente avec la dilution, ce qui est tout à fait normal; à partir de la concentration de 0,10, ou plutôt 0,025 N de KCl, l'osmose électrique apparaît en faisant varier le débit par suite des phénomènes d'adsorption dans les espaces capillaires ; phénomène qui produit en même temps une augmentation de concentration dans les pores du diaphragme. Cette interprétation devient plus vraisemblable si l'on tient compte des travaux théoriques de SMOLUCHOWSKI et des expériences de SAXEN, STOCK et FAIRBROTHER et MASTIN sur le phénomène de superfi-

cie que nous avons signalé sommairement dans la première partie de cette étude.

En plus, HEBURN, dans une étude consacrée à l'influence de l'osmose électrique sur l'électrolyse d'une solution de Cu SO_4 , avait constaté qu'entre 1 N et 0,1 N, il ne s'agit que d'un *transport électrolytique de l'eau* produit par le mouvement des ions dissociés ; le transport électro-osmotique, occasionné par le mouvement de la partie mobile de deux couches chargées d'électricité, ne commence qu'aux concentrations plus faibles.

Quant aux variations observées pour des concentrations très faibles, par exemple 0,00075 et 0,00005, cette explication devient plus difficile, surtout que le diaphragme est un peu soluble dans l'eau et cette solubilité augmente à son tour la concentration.

En résumé, on peut dire que, pour les concentrations plus élevées que 0,1 N, la porosité du diaphragme joue un rôle très important, rôle qu'il ne faut d'ailleurs pas négliger par la suite. Pour les concentrations plus faibles que 0,1 N, l'osmose élec-

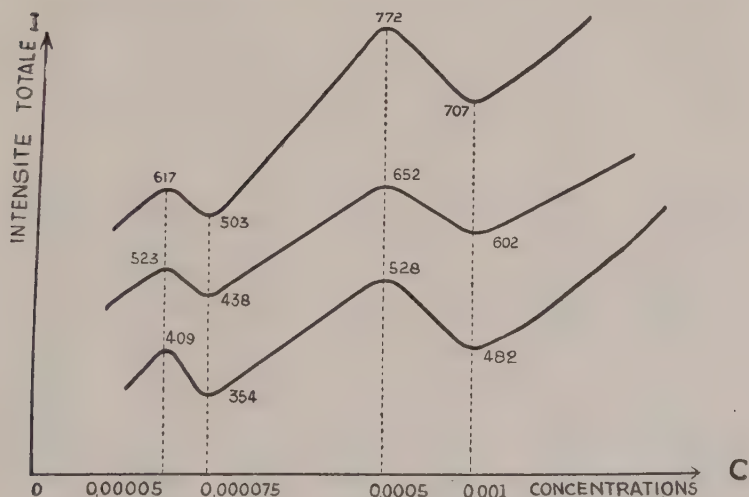


Fig. B. — Variation de l'intensité totale du courant en fonction de la concentration.

trique joue un rôle prépondérant et, en solution très diluée, il faut tenir compte de la solubilité de la membrane.

XXXV. — VARIATION DE L'INTENSITÉ DU COURANT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION. — La fig. (b) donne la variation de l'intensité du courant I qui traverse la solution, en fonction de la concentration. On voit que l'intensité varie dans le même sens que T .

Sur cette figure, nous avons accusé les variations de (C, I) pour mettre en évidence les maxima et les minima.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus par les mesures directes du temps T et de l'intensité I :

TABLEAU N° 1

Concentration	Temps T			Intensité $I \cdot 10^6$ amp.		
	$U=0,8v$	$U=1,0v$	$U=1,2v$	$U=0,8v$	$U=1,0v$	$U=1,2v$
1,0	—	708	588,1	—	99345	119176
0,75	678,7	540,6	471,1	61154	76412	91150
0,50	425,9	329,8	257,9	41083	51385	61536
0,25	216,1	172,2	143,4	21821	27204	32558
0,10	157,7	125,0	102,3	9971	12464	14976
0,075	144,8	115,2	96,0	7623	9525	11411
0,050	137,3	109,7	91,5	5400	6737	8062
0,025	139,9	112,7	100,1	2960	3688	4096
0,010	130,1	102,5	91,8	1688	2124	2529
0,0075	134,1	107,1	89,4	1455	1815	2179
0,0050	147,8	116,9	97,7	1025	1276	1526
0,0025	159,6	127,7	106,7	717	891	1060
0,0010	180,2	143,1	118,7	482	602	707
0,00075	170,9	136,8	113,5	523	643	767
0,00050	166,6	134,5	112,1	528	652	772
0,00025	193,9	159,7	136,2	381	463	547
0,00010	204,6	165,6	138,9	361	445	518
0,000075	209,2	168,9	146,5	354	438	503
0,000050	188,2	149,1	125,7	409	523	617
0,000025	327,6	290,0	236,1	277	318	384

XXXVI. — Le graphique (C) présente les variations du produit $T \cdot V$ en fonction de la concentration pour les tensions 0,8, 1,0 et 1,2 volts.

A cet effet, nous avons calculé d'après le tableau précédent,

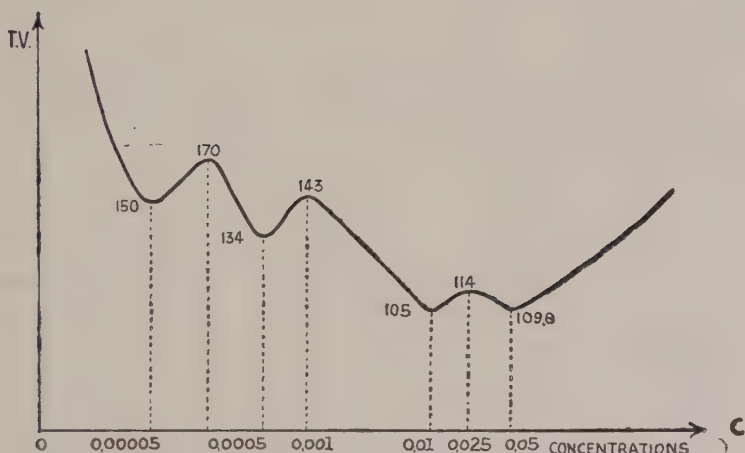


Fig. C. — Variation du produit du temps d'écoulement T par la différence de potentiel V en fonction de la concentration.

à chaque concentration, le produit $T \cdot V$ pour les trois tensions données, et nous avons pris la moyenne de ces trois quantités pour porter en ordonnées.

Le résultat ainsi obtenu est extrêmement intéressant. Ce produit présente un minimum de 105,6 au voisinage de la concentration de 0,01 N. A des concentrations plus faibles, certains points sont quelque peu éloignés de la courbe : cela s'explique par le fait que, pour ces solutions, on n'a pas réussi à laver parfaitement le diaphragme pour supprimer les dernières traces de la solution précédente, bien que le lavage ait été effectué de la même manière chaque fois qu'on a changé de solution.

XXXVII. — La courbe (d) nous donne un aperçu caractéristique des résultats de mesures effectuées précédemment. Nous avons porté en abscisse les concentrations et en ordonnée la quantité en litre de la solution transportée par le passage d'une quantité d'électricité égale à $1\text{ F} = 95500$ coulombs.

La partie linéaire de cette courbe est limitée et se trouve entre les concentrations d'une molécule-gramme par litre et $1/10\text{ N}$.

D'après HEPBURN, il ne s'agit dans cette partie que du transport électrolytique de l'eau. Signalons, en passant, que HEPBURN

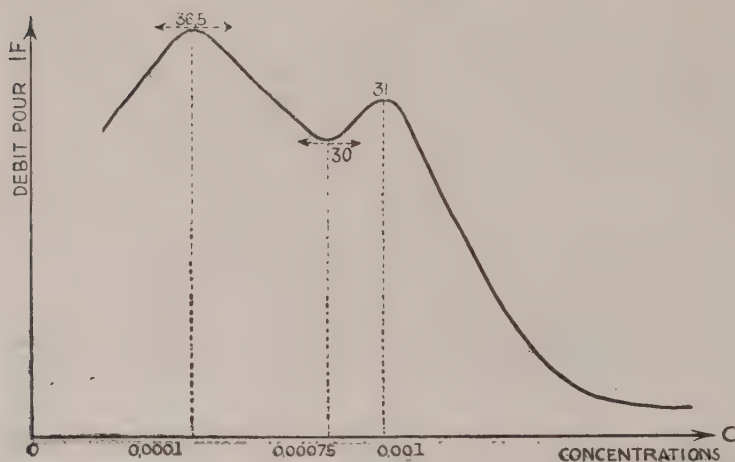


Fig. D. — La quantité en litre de la solution transportée par le passage d'une quantité d'électricité égale à 95.000 coulombs tend vers une limite en solution concentrée.

portait sur l'axe horizontal de coordonnées la quantité de solution en litre qui correspond à une molécule-gramme de sel dissout.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux fournis par la distribution du courant total I entre le courant voltaïque et le courant superficiel. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet.

XXXVIII. — VARIATION DE LA CONDUCTIBILITÉ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION. — Nous avons déjà signalé que la conductibilité d'un liquide augmente quand il se trouve dans les espaces capillaires. Cette considération, qui avait été pronostiquée par SMOLUCHOWSKI, fut constatée expérimentalement par FAIRBROTHER et MASTIN au travers de diaphragmes de poudre de verre d'Iéna et de carborundum, dans le cas des solutions électrolytiques. Les travaux de WAGENMANN, de M. SAXEN et d'autres chercheurs ont affirmé ces résultats.

Nous avons mesuré λ , la conductibilité des solutions dans l'appareil même, à l'aide de deux électrodes H et H' placées d'un côté du diaphragme et dans son voisinage immédiat. La conductibilité λ' , qui représente la conductibilité donnée par le vase à mesurer, a été extraite des tableaux de LONDOLTE et BORNSTEIN, donnant ces valeurs dans les mêmes conditions de température et de concentration.

Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs de ces deux conductibilités pour les solutions soumises à l'épreuve. Dans la dernière colonne, à titre de comparaison, nous avons calculé le rapport λ/λ' et les graphiques (f) montrent les variations de ces deux quantités et leur rapport en fonction des concentrations.

TABLEAU N° II

Concentrations	Conductibilité dans l'appareil même λ	Conductibilité dans le vase à mesurer λ'	$\frac{\lambda}{\lambda'}$
1,0	0,1118	0,1118	1,0
0,75	0,0841	0,0841	1,0
0,50	0,0564	0,0564	1,0
0,25	0,0299	0,0299	1,0
0,10	0,01288	0,01288	1,0
0,075	0,00986	0,00986	1,0
0,050	0,00668	0,00668	1,0
0,025	0,00347	0,00347	1,0
0,010	0,00176	0,00141	1,2
0,0075	0,00139	0,00109	1,3
0,0050	0,000991	0,000739	1,3
0,0025	0,000581	0,000376	1,5
0,0010	0,000246	0,000049	5,0
0,00075	0,000299	0,000071	4,2
0,00050	0,000255	0,000049	5,2
0,00025	0,000097	0,000029	3,4
0,00010	0,000077	0,000014	5,5
0,000075	0,000074	0,000008	8,9
0,000050	0,000084	0,000006	13,0
0,000025	0,000070	0,000004	15,0

Le graphique montre que le rapport λ/λ' est égal à l'unité pour les solutions concentrées et à partir des concentrations de 0,025 N ce rapport augmente avec la dilution et devient appréciable pour les solutions bien étendues.

Ces résultats, qui sont en parfait accord avec les expériences précédemment faites, sont dus aux phénomènes de super-

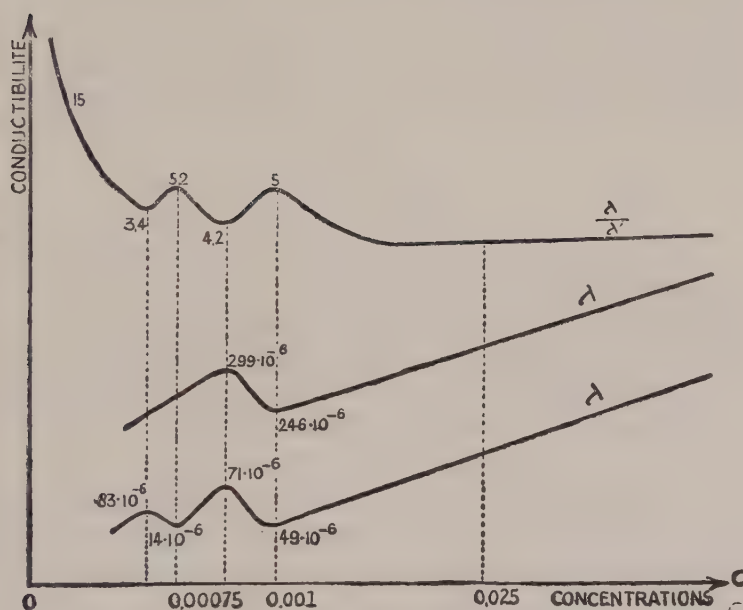


Fig. F. — La conductivité superficielle λ dans l'appareil même et la conductivité en masse λ' varient dans le même sens et pour des concentrations plus élevées que 0,025 par litre λ est égale à λ' .

ficie et justifient en quelque sorte la théorie de SMOLUCHOWSKI.

Le fait que, pour les solutions concentrées, $\lambda/\lambda' = 1$, permet de calculer facilement la différence de potentiel entre les deux feuillets de la couche double, comme nous allons voir ci-dessous :

XXXIX. — CALCUL DU POTENTIEL ÉLECTROKINÉTIQUE. — HELMHOLTZ, en établissant ces équations, montra en même temps qu'elles donnaient peut-être un moyen de calculer la différence de potentiel entre le liquide et la paroi du tube. En effet, on obtient le champ H en divisant la différence de potentiel V du diaphragme par la distance qui sépare les deux électrodes de mesure ; mais les électrodes étant placées de part et d'autre du diaphragme et tout près de celui-ci, cette distance n'est autre chose que l'épaisseur L du diaphragme, et en particulier, dans le cas d'un seul tube capillaire, elle représente la longueur de ce tube, et la formule de HELMHOLTZ s'écrit :

$$\varphi = \frac{D}{4 \pi \eta} \cdot \frac{q}{L} \cdot V \cdot \xi$$

Pour calculer, à l'aide de cette expression, le potentiel électrokinétique ξ , il est nécessaire, outre les valeurs qu'on peut déterminer expérimentalement, de connaître au moins la valeur du rapport q/L , la section effective du diaphragme à son épaisseur, que l'on désigne sous le nom de *capacité de la membrane* et dont la valeur ne peut être certainement déterminée directement.

C'est ainsi qu'on a fréquemment employé, pour le calcul de ξ , une autre formule qui peut être établie à partir de la précédente, en remplaçant V par sa valeur donnée d'après la loi d'OHM. On obtient alors :

$$\varphi = \frac{D \cdot I}{4 \pi \eta \lambda} \cdot \xi$$

I étant l'intensité du courant électrique qui traverse le diaphragme et λ la conductibilité spécifique du liquide se trouvant dans les espaces capillaires. Cette conductibilité n'est pas toujours pareille à celle généralement indiquée par les vases à mesurer la résistance des liquides. Nous avons déjà insisté sur ce point et le tableau précédent montre cet accroissement de con-

ductibilité des solutions étendues se trouvant dans les espaces capillaires.

Pour parer à des difficultés qui découlent de la valeur λ dans la formule de HELMHOLTZ, nous allons donner un moyen de trouver le rapport q/L par une expérience préliminaire.

En effet, nous venons de voir que, pour les solutions concentrées, λ est égal à λ' et l'influence des phénomènes superficiels dans les espaces capillaires est pratiquement négligeable. Donc, si l'on a un diaphragme placé dans une solution assez concentrée et traversée par un courant de l'intensité I , la loi d'OHM appliquée à cette membrane donne :

$$E = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{L}{q} \cdot I$$

La solution étant suffisamment concentrée, λ est égal à λ' , la conductibilité de la solution en question déterminée à l'aide des appareils ordinaires employés pour la mesure de la conductibilité. On obtient ainsi le rapport L/q qui est caractéristique du diaphragme et on peut utiliser la même valeur pour le calcul du potentiel électrocinétique dans le cas des solutions diluées, en employant directement la première formule de HELMHOLTZ. Mais cette opération suppose que ce rapport L/q est indépendant de la concentration et ne varie pas au cours de l'expérience ; ce qui n'est pas toujours exact, et en particulier nous allons voir que, pour un diaphragme de kaolin, ce rapport varie avec la dilution.

XL. — VARIATION DE LA CAPACITÉ DU DIAPHRAGME. — Comme nous le montre le tableau III, le rapport q/L de la section effective de la membrane à sa longueur croît avec la dilution et atteint des valeurs élevées pour les solutions très diluées.

L'une des causes de cet accroissement est sûrement la dissolution du diaphragme de kaolin.

TABLEAU N° III

Concentrations	Capacité de résistance $\frac{q}{L}$
1,0	0,889
0,75	0,907
0,50	0,910
0,25	0,910
0,10	0,968
0,075	0,965
0,050	1,01
0,025	1,04
0,010	1,20
0,0075	1,31
0,0050	1,29
0,0025	1,53
0,0010	2,43
0,00075	2,16
0,00050	2,56
0,00025	4,76
0,00010	5,72
0,000075	5,85
0,000050	6,10
0,000025	4,69

Si l'on considère que la précision de la détermination de la capacité de résistance est environ de 1 %, aussi bien pour le vase à mesurer la conductibilité que pour l'appareil même, on ne peut calculer les autres valeurs qu'avec la même précision au maximum.

En examinant ce tableau, on voit que la capacité de résistance du diaphragme est presque constante jusqu'à la solution de 0,1 N, puis elle croît lentement et, pour les solutions très étendues, cette croissance s'accélère rapidement.

Nous constatons ainsi, une fois de plus, qu'en solution concentrée, l'*endosmose électrolytique* joue un rôle insignifiant, et

le transport électro-osmotique ne commence qu'à partir des concentrations plus faibles de 0,1 molécule-gramme par litre.

XLI. — APPLICATION DE LA FORMULE DE HELMHOLTZ. — A l'aide des mesures précédentes, nous avons calculé, à partir de la formule de HELMHOLTZ, les valeurs numériques de l'expression où D et η sont respectivement la constante diélectrique et le coefficient de frottement du milieu, et ξ le *potentiel électro-cinétique*, c'est-à-dire la différence de potentiel entre les deux couches électriques produites au contact des parois du diaphragme et la phase liquide, et qui est, d'après HELMHOLTZ, la cause de l'osmose électrique.

Le tableau suivant donne le résultat de ces calculs.

TABLEAU N° IV

Concentrations	$D \cdot \xi$
	$\frac{\quad}{4 \pi \eta} \cdot 10^{-4}$
1,0	0,433
0,75	0,559
0,50	0,937
0,25	1,78
0,10	2,45
0,075	2,65
0,050	2,79
0,025	2,66
0,010	2,90
0,0075	2,85
0,0050	2,61
0,0025	2,40
0,0010	2,14
0,00075	2,24
0,00050	2,28
0,00025	1,92
0,00010	1,85
0,000075	1,79
0,000050	2,04
0,000025	1,10

Comme on le voit sur la formule fondamentale :

$$\varphi = \frac{D}{4 \pi \eta} \cdot \frac{q}{L} \cdot \xi \cdot V$$

La valeur $\frac{\xi \cdot D}{4 \pi \eta}$ est inversement proportionnelle au produit $T \cdot V$; en effet, T , le temps mis par la bulle de gaz pour parcourir la distance de cinq centimètres dans le tube capillaire, est en raison inverse de φ le volume du liquide filtré au

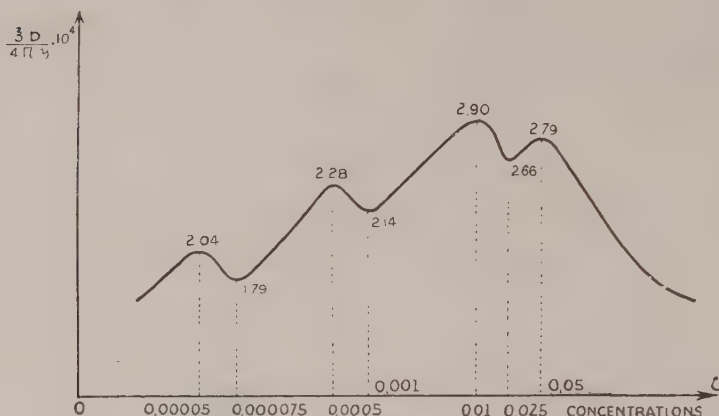


Fig. G. — Variation du potentiel électrocinétique en fonction de la concentration.

travers du diaphragme en unité de temps. C'est ainsi que les minima de cette expression correspondent aux maxima du produit $T \cdot V$ présenté par le graphique.

La courbe ci-dessus représente les variations de l'expression

$$\frac{\xi \cdot D}{4 \pi \eta} \cdot 10^{-4} \text{ en fonction de la concentration.}$$

XLII. — RÉPARTITION DU COURANT TOTAL EN COURANT SUPERFICIEL ET EN COURANT VOLTAÏQUE. — Si l'on connaît la conductibilité d'une solution dans les espaces capillaires, on peut subdiviser le courant total I , qui passe pendant l'osmose électrique au travers de la membrane, en deux termes :

1° courant ordinaire, voltaïque ou galvanique : i' ;

2° intensité superficielle : $i'' = I - i'$.

i' se calcule à partir de la formule d'OHM : $i' = E q/L \lambda$,

L : la longueur du diaphragme,

q : la section effective du diaphragme,

λ : la conductibilité spécifique du liquide se trouvant dans les espaces capillaires et qui ne doit pas être toujours pareille à celle qui est mesurée généralement dans les appareils à mesurer la conductibilité.

Les solutions pour lesquelles le rapport q/L est constant ont seulement une intensité du courant voltaïque i' et λ est, pour de pareilles solutions, égal à λ' la conductibilité ordinaire donnée par les vases à mesurer.

En solutions étendues, l'osmose électrique ne peut plus être négligée et on a, outre le courant voltaïque i' , un courant superficiel i'' égal à $I - i'$.

Pour calculer ces intensités, nous avons choisi les valeurs q/L que l'on peut pratiquement considérer comme constantes, et nous avons pris la moyenne de ces valeurs avec une approximation admise de l'ordre de 1 %.

Dans les trois tableaux suivants, nous avons réuni les résultats de la distribution du courant total I entre l'intensité voltaïque et l'intensité superficielle.

Le courant voltaïque a été calculé à partir de la loi d'OHM :

$$V = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{L}{q} i'$$

où λ est la conductibilité de la solution constatée au voisinage immédiat du diaphragme et dont la valeur est mesurée par l'intermédiaire de deux électrodes H, H' placées d'un côté du diaphragme et tout près de ce dernier.

TABLEAU N° V

TENSION : 0,8 VOLT				
Concentra- tions	I . 10 ⁶ Amp.	$i' = v. \lambda \frac{q}{L}$	$i'' = I - i'$	$\frac{i''}{i'}$
1,0	—	—	—	—
0,75	61154	61154	—	—
0,50	41083	41083	—	—
0,25	21821	21821	—	—
0,10	9971	9320	651	0,070
0,075	7623	7130	493	0,069
0,050	5400	4830	570	0,12
0,025	2960	2510	450	0,18
0,010	1688	1270	418	0,33
0,0075	1455	1005	450	0,45
0,0050	1025	717	308	0,43
0,0025	717	420	297	0,71
0,0010	482	178	304	1,71
0,00075	523	216	307	1,42
0,00050	528	184	344	1,87
0,00025	381	70,7	310	4,39
0,00010	361	56,0	305	5,45
0,000075	354	53,6	300	5,60
0,000050	409	61,2	348	5,69
0,000025	277	50,6	226	4,46

En examinant ce tableau, on voit que, pour les concentrations dans lesquelles q/L est constante, le courant total I est égal à l'intensité du courant voltaïque i' . D'ailleurs, ce sont ces valeurs constantes de q/L qui étaient utilisées pour la détermination de i' .

L'observation évidente que nous venons de faire est indépendante de la tension employée, comme le montrent d'ailleurs les tableaux N° VI et N° VII.

TABLEAU N° VI

TENSION : 1 VOLT				
Concentra- tions	I . 106 Amp	$i' = v. \lambda \frac{q}{L}$	$i'' = I - i'$	$\frac{i''}{i'}$
1,0	99345	99345	—	—
0,75	76412	76412	—	—
0,50	51385	51385	—	—
0,25	27204	27204	—	—
0,10	12464	11600	864	0,077
0,075	9525	8910	615	0,070
0,050	6737	6040	697	0,12
0,025	3688	3140	548	0,18
0,010	2124	1590	534	0,33
0,0075	1815	1260	555	0,45
0,0050	1276	896	380	0,42
0,0025	891	525	366	0,70
0,0010	602	222	380	1,71
0,00075	643	270	373	1,38
0,00050	652	231	421	1,83
0,00025	463	88,3	375	4,25
0,00010	445	70	375	5,36
0,000075	438	67	371	5,54
0,000050	523	76,5	446	5,83
0,000025	318	63,3	225	4,03

TABLEAU N° VII

TENSION : 1,2 VOLT				
Concentra- tions	I . 106 Amp.	$i' = v, \lambda \frac{q}{L}$	$i'' = I - i'$	$\frac{i''}{i'}$
1,0	119176	119176	—	—
0,75	91150	91150	—	—
0,50	61536	61536	—	—
0,25	32558	32558	—	—
0,10	14976	14000	976	0,072
0,075	11411	10700	711	0,065
0,050	8062	7250	812	0,11
0,025	4096	3760	336	0,09
0,010	2529	1910	619	0,33
0,0075	2179	1510	669	0,44
0,0050	1526	1080	446	0,42
0,0025	1060	630	430	0,68
0,0010	707	267	440	1,65
0,00075	767	324	443	1,37
0,00050	772	277	495	1,79
0,00025	547	106	441	4,16
0,00010	518	84	434	5,17
0,000075	503	80,4	423	5,26
0,000050	617	91,8	525	5,72
0,000025	384	76,0	308	4,06

XLIII. — Pour avoir un meilleur aperçu et pouvoir tracer un graphique résumant les résultats ci-dessus, nous avons donné, dans un dernier tableau, la moyenne du rapport i''/i' pour chaque concentration ; cette moyenne n'est autre chose que la moyenne arithmétique des trois valeurs inscrites dans les tableaux précédents.

TABLEAU N° VIII

Concentrations	i'' moyenne de i'
1,0	—
0,75	—
0,50	—
0,25	—
0,10	0,073
0,075	0,068
0,050	0,12
0,025	0,15
0,010	0,33
0,0075	0,45
0,0050	0,42
0,0025	0,70
0,0010	1,69
0,00075	1,39
0,00050	1,83
0,00025	4,27
0,00010	5,33
0,000075	5,47
0,000050	5,75
0,000025	4,18

XLIV. — Sur la figure (g), nous avons donné une représentation graphique de la fonction $(c, i''/i')$ à l'aide des valeurs numériques données par le tableau précédent.

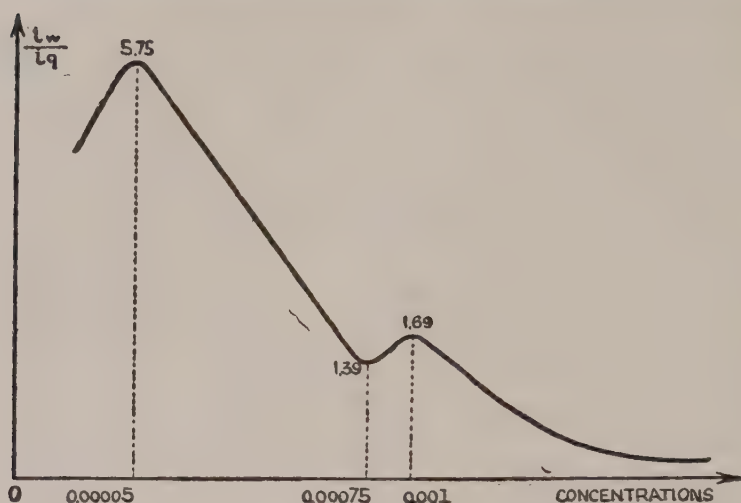


Fig. H. — Intensité du courant superficiel i_w , calculé par la loi d'Ohm, est égale à l'intensité totale I pour les solutions concentrées. En solution étendue on peut répartir I entre i_w et $i_q = I - i_w$ et le rapport de ces deux intensités augmente d'une manière générale avec la dilution.

Comme on peut facilement s'en rendre compte sur ce graphique, le rapport de l'intensité des deux courants croît tout d'abord lentement, à la concentration 0,001 ; cette variation est plus rapide et enfin, dans l'intervalle des concentrations de 0,001 N et 0,0001, ce rapport augmente d'une manière appréciable.

Il est à noter que si l'on ajoute de l'eau distillée à la solution, ce rapport diminuera.

Il est, en outre, évident que la dissolution sensible du diaphragme dans l'eau distillée augmente la concentration de la solution et diminue l'intensité du courant superficiel.

Le graphique précédent ressemble beaucoup à celui obtenu par HEPBURN pour un diaphragme de poudre de verre. Seulement la comparaison de ces deux graphiques montre que le diaphragme de kaolin donne l'osmose électrique plus sensible que le diaphragme de poudre de verre.

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS ET CONCLUSION

XLV. — Dans la première partie de cet ouvrage, nous avons étudié l'histoire de l'endosmose électrique et son mécanisme d'une manière assez détaillée ; dans la deuxième partie de ce rapport, l'osmose électrique a été étudiée expérimentalement dans le cas particulier d'un diaphragme de *kaolin*. La solution soumise à l'épreuve, le chlorure de potassium, a été employée dans l'intervalle des concentrations de 1 N jusqu'à 0,00005 molécule-gramme par litre. Les observations faites dans ce cas particulier peuvent être résumées de la manière suivante :

1° Lorsqu'on emploie une membrane de kaolin, qui est sensiblement soluble dans l'eau distillée, l'endosmose est compliquée de *sténolyse* et les irrégularités observées, dans les différents graphiques, pour les faibles concentrations, peuvent être expliquées par le lavage incomplet du diaphragme et surtout par sa solubilité dans les solutions très étendues.

2° Contrairement à ce qui se passe dans la plupart des cas, l'osmose électrique de KCl au travers du kaolin ne varie pas d'une manière continue avec la concentration. En effet, l'expression :

$$\frac{D \cdot \xi}{4 \pi \eta} \cdot 10^4$$

proportionnelle au *potentiel électrocinétique* (la différence de potentiel des deux couches d'électricité) présente un maximum pour la concentration de 0,01 molécule-gramme de chlorure de potassium par litre.

3° Pour les solutions suffisamment concentrées de chlorure de potassium, l'influence des phénomènes de superficie dans les espaces capillaires est pratiquement négligeable. Les résultats obtenus par le graphique (d), concernant les quantités des solutions transportées par 95500 coulombs, et les observations faites sur la possibilité de la distribution du courant total entre le courant voltaïque et le courant superficiel, montrent d'une façon nette et précise que, dans l'intervalle des concentrations de 1 N à 0,1 N, il ne s'agit que du *transport électrolytique de l'eau*, phénomène produit par le mouvement des ions dissociés.

Quant au *transport électro-osmotique* de la solution, fait par le mouvement de la partie mobile des deux couches chargées d'électricité, il ne joue d'une manière appréciable qu'en solution de concentration inférieure à 0,1 molécule-gramme par litre et croît rapidement avec la dilution.

La perméabilité de la membrane est sans doute un facteur important dans la vitesse d'endosmose.

4° Le rapport du courant superficiel au courant voltaïque augmente avec la dilution et croît rapidement dans l'intervalle des concentrations 0,001 N et 0,0001 N.

La valeur de ce rapport suggère l'*existence d'un maximum* pour des concentrations très faibles.

5° L'augmentation de la conductibilité dans l'appareil même, constatée pour des solutions étendues, est en parfait accord avec les études théoriques de SMOLUCHOWSKI sur les phénomènes de superficie.

6° La comparaison des résultats obtenus avec ceux constatés par les autres auteurs, montre que, parmi les différentes membranes qui accusent l'osmose électrique typique, c'est le kaolin qui est *le plus sensible* à ce dernier phénomène. Son inconvénient est sa solubilité sensible dans l'eau.

7° Les phénomènes observés sont probablement régis par les *affinités chimiques* et le pouvoir d'adsorption des ions. En tout cas, les formules de HELMHOLTZ, complétées par PERRIN et SMOLUCHOWSKI, rendent compte, d'une manière quantitative et suffisante, des observations précédentes.



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	{	H. LEBESGUE.	VESSIOT.
		A. FERNBACH.	PORTIER.
		Emile PICARD.	MOLLIARD.
		Léon BRILLOUIN.	LAPICQUE.
		GUILLET.	G. BERTRAND.
		PECHARD.	ABRAHAM.
		FREUNDLER.	Ch. FABRY.
		AUGER.	Léon BERTRAND.
		BLAISE.	WINTREBERT.
		DANGEARD.	DUBOSCQ.
		LESPIEAU.	BOHN.
		MARCHIS.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN	T	Chimie physique.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.
A. COTTON	T	Recherches physiques.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PEREZ.....	T	Zoologie.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.
M. GUICHARD		Chimie minérale.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM	T	Botanique.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. MICHEL-LEVY	T	Pétrographie.
H. BENARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Eugène BLOCH	T	Physique.
G. BRUHAT	T	Physique théorique et Physique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE	T	Physique générale et Radioactivité.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER		Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.
ROBERT-LEVY	T	Physiologie comparée.
F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.
M. FRECHET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.

E. ESCLANGON	T	Astronomie.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
H. BEGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER		Physique (P. C. B.).
de BROGLIE	T	Théories physiques.
CHRETIEN		Optique appliquée.
P. JOB		Chimie générale.
LABROUSTE		Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
COMBES		Physiologie végétale.
GARNIER	T	Mathématiques générales.
PERES		Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
M. CURIE		Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
GAULT		Chimie (P. C. B.).
CROZE		Recherches physiques.
DUPONT	T	Théories chimiques.
LANQUINE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VALIRON		Mathématiques générales.
BARRABE		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN		Théories physiques.
VAVON		Chimie organique.
G. DARMOIS		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
CHATTON	T	Biologie maritime.
AUBEL		Chimie biologique.
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} JOLIO-CURIE		Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES		Enseignement de Physique.
GRASSE		Biologie animale (P. C. B.).
PREVOST		Chimie (P. C. B.).
Secrétaire		A. PACAUD.
Secrétaire honoraire		D. TOMBECK.



INDEX DES PÉRIODIQUES



*Liste des abréviations adoptées pour désigner les périodiques
révisés pour la rédaction de l'Index.*

A.	Liebig's Annalen der Chemie.
A. A. L.	Atti della Ac. Reale dei Lincei. Rome.
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique. Paris.
Am.	American Chemical Journal. Baltimore.
A. Mines	Annales des mines. Paris.
Am. J. Sc.	(Sillimans) American Journal of Science. New-Haven, Conn.
Am. Soc.	Journal of the American chemical Society.
Amst.	Proceedings (Académie des Sciences). Amsterdam.
Arch. Gen.	Archives des Sciences physiques et natu- relles. Genève.
Arch. Pharm.	Archiven der Pharmacie.
Arch. Neerl.	Archives Neerlandaises des Sciences exac- tes et naturelles. La Haye.
B.	Berichte der deuts. chem. Gesellschaft. Berlin.
Bl.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
Bl. Ac. Belg.	Bulletin de l'Académie des Sciences de Belgique.
Bl. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Bel- gique.

- Cim. Nuovo Cimento. Pise.
C. R. Comptes Rendus Académie des Sciences.
Paris.
El. ch. Ind. Electrochemical and metallurgical Indus-
try. New-York.
El. ch. Z. Electrochemische Zeitschrift. Berlin.
Faraday Transactions of the Faraday Society.
London.
Franklin Journal of the Franklin Institute.
Fr. Fresenius' Zeitschrift für analytische
Chemie.
G. Gazzetta chimica Italiana. Rome.
Gött. N. Nachrichten der K. Gesells. der Wissensch.
Göttingen.
H. Hope-Seyler's Zeits. für physiologische
Chemie. Strasbourg.
Jahrb. St. Jahrbuch der Radioaktivität (Stark).
J. Ch. ph. Journal de Chimie physique. Genève.
J. Ph. Journal de Physique. Paris.
J. ph. Ch. Journal of physical Chemistry. Ithaca.
J. pr. Journal für praktische Chemie. Leipzig.
Mem. Mémorial des Poudres et Salpêtres. Paris.
M. Monatshefte für Chemie. Vienne.
M. S. Moniteur scientifique du Dr Quesneville.
Paris.
Ph. Mag. Philosophical Magazine. Londres.
Ph. Rev. Physical Review. Lancaster, Pa.
Ph. Z. Physikalische Zeitschrift.
Pr. R. Soc. Proceedings of the Royal Society. Lon-
dres.
R. Recueil des travaux chimiques. Pays-
Bas.
Ra. Radium. Paris.
R. A. L. Rend. conti. Acad. d. Lincei. Rome.

- Rev. Revue générale de chimie pure et appliquée. Paris.
- Soc. Journal of the chemical Society. Londres.
- Tr. Am. El. Ch. Soc. Transactions of the American Electro-Chemical Soc. Philadelphie.
- Tr. R. Soc. Phil. Transactions of the Royal Society. Londres.
- W. Annalen der Physik (Wiedemann-Drude). Dresden.
- Z. an. Ch. Zeitschrift für anorganische Chemie. Leipzig.
- Z. ang. Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin.
- Z. El. ch. Zeitschrift für Elektrochemie (Bunsen Gesellsch.). Halle-a-S.
- Z. Kr. Zeitschrift für Krystallographie. Leipzig.
- Z. ph. Ch. Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig.



BIBLIOGRAPHIE



- REUSS: *Mem. de la Soc. Imp. Moscou*, T. II, p. 332, 1808.
- PORRET: *Thomson Journ.*, N° 7, 1816.
- BECQUEREL: *Traité d'électricité*, VOL. III, p. 102, 1835.
- WIEDEMANN: *Pogg. Ann.*, 87, p. 321, 1852.
- FREUND: *Wiedemann Ann.*, VOL. VII, p. 44, 1861.
- QUINCKE: *Pogg. Ann.*, VOL. CXIII, p. 513, 1861.
- HELMHOLTZ: *Ann. der Ph. und Ch.*, 7, p. 337.
- JURGENSEN: *Arch. für Anatomie und Physio.*, p. 573, 1860.
- GOURE DE VILLEMONTÉE: *J. de physique*, T. 6, p. 59, 1897.
- COEHN: *Wiedemann Ann.*, VOL. LXIV, p. 227, 1898.
- BRIGGS: *J. physical Chemistry*, VOL. XXI, p. 204, 1917.
- J. PERRIN: *J. Chimie Physique*, T. 3, p. 50, 1904.
- BAUDOUIN: *C. R.*, VOL. CXXXVIII, p. 898 et 1.165, 1904.
- ASCOLI: *C. R.*, Décembre 1903 et *C. R.*, VOL CXXXVII, p. 125 et 411.
- GUILLAUME: *C. R.*, VOL. CXLVII, p. 153, 1918.
- BARRALT: *Zeit. Elektro.*, VOL. XVIII, p. 221, 1912.
- W. O. BANCROFT: *Chemistry*, T. 16, p. 313-318, 4-1912.
- ELLISSAFOFF: *Zeit. Physik. Ch.*, T. 79, p. 385-420, 4-1913.
- H. G. BYERS et C. H. WALTER: *Am. Chem. Soc.*, T. 36, p. 2.284, 1914.
- F. E. BARTELL et C. O. HOCKER: *Am. Chem. Soc.*, T. 38, p. 1.029, 1915.
- F. E. BARTELL et O. E. MADISON: *Chemistry*, T. 24, p. 444, 6-1920 ; T. 14, p. 593, 10-1920.

- A. GYEMANT : *Koll. Zeit.*, T. 28, p. 103-114, 3-1921.
- H. PRAUSNITZ : *Zeit. für Elektroch.*, T. 28, p. 27-36, 1922, et *Koll. Zeit.*, T. 29, p. 293-309, 12-1921.
- A. STRICKER et J. H. MATHEWS : *Am. Chem. Soc.*, T. 44, p. 1.647, 1922.
- G. PREUNER et O. RÖDER : *Zeit. f. Elektroch.*, T. 29, p. 54-64, 1923.
- K. UMETSU : *Biochem. Zeit.*, T. 135, p. 442-479, 1923.
- LOEB : *J. Gen. Physiol.*, T. V, p. 89-107 et p. 109-126, 1922.
- ELLIS : *Zeit. Phys. Chem.*, T. LXXVIII, p. 321, 1911.
- F. E. BARTELL et O. C. CARPENTER : *Chemistry*, T. 27, p. 101, 1923 ; *Chemistry*, T. 27, p. 252-269, 1923 ; *Chemistry*, T. 27, p. 346-355, 4-1923.
- R. WERNICKE : *An. Asoc. Quin. Argent.*, T. 10, p. 288-290, 10-1922.
- R. FRICKE et P. KAJA : *D. Ch. G.*, T. 57, p. 310 et p. 765, 1924.
- ARMSTRONG : *Proc. Roy. Soc.*, T. 103, p. 610, 7-1923.
- F. FAIRBROTHER et H. MASTIN : *Chem. Soc.*, T. 125, p. 2.319, 11-1924 ; *Chem. Soc.*, T. 125, p. 2.495, 12-1924 ; *Chem. Soc.*, T. 127, p. 322, 2-1925.
- FREUNDLICH : *Kapillarchimie*, 1922.
- BRIGGS : *J. Physical Chem.*, 1918, 22, 256.
- WAGENMANN : *Pogg. Ann.* 24, p. 600-601, 1832.
- SAXEN : *Ann. d. phys. und chem.*, N. F., XLVII, p. 46.
- SMOLUCHOWSKI : *Phys. Zeit.*, p. 529, 1905 ; *Anz. Ak. Wiss., Krakovie*, 1903.
- STOCK : *Anzeiger Akad. Wiss., Krakau*, 1912, p. 635.
- MC BAIN : *Joint Symp. of Faraday and Phy. Societies*, p. 150, 1921.
- M. REMY et H. REISENER : *Zeit. Phys. Ch.*, T. 124, p. 41-48, 1926.
- K. C. SEN : *Zeit. f. anorgan. Ch.*, T. 152, p. 221-226, 1926.
- P. J. JURISI : *Bioch. Zeit.*, T. 189, p. 294, 1927.
- L. EBERT et J. LANGE : *Zeit. Physik. Ch.*, T. 149, p. 389, 1930.
- F. A. H. SCHREINEMAKERS : *Pro. Roy. Acad. Amester.*, T. 33, p. 119, 1930.

- L. ORLOWA : *Zeit. Physik. Ch.*, T. 134, p. 345-352, 1928.
H. C. HEPBURN : *Proc. Phys. Soc. London*, T. 45, p. 755, 1933.
FREUNDLICH : *Kapillarchemie*, Leipzig, 1909.
OSTWALD et FISCHER : *Theoretical and App. Coll. Chem.*, p. 130, 1922.
DUCLAUX : *Rev. des Colloïdes*, VOL. II, p. 70, 1924.
LANGMUIR : *J. Am. Chem. So.*, T. 37, p. 1.139, 1915
HELMHOLTZ : *Wiedemann's Ann.*, VOL. XVII, p. 351, 1879.
DORN : *Wiedemann's Ann.*, VOL. IX, p. 513, VOL. X, p. 70, 1880.
LAMB : *Phi. Magaz.*, VOL. XV, p. 52, 1888.
SMOLUCHOWSKI : *Bul. Acad. Sciences, Kracovie*, VOL. II, p. 182, 1909.
PERRIN : *J. Chimie Phys.*, T. II, p. 606, 1904.
CONSTANTIN : *C. R.*, VOL. CLVII, p. 1.171, 1914.
Mlle CHOUCROUN : *Thèse, Paris*, 1923.
BIKERMANN J. J. : *Z. Phys. Chem.*, p. 378-394, 163A, 1933.
AUDUBERT : *J. Chimie Physique*, T. 30, p. 89-101, 1933.
HESEHOUS : *J. Russe de Ch. Phy.*, VOL. 87, p. 29, 1905.
HERNST : *Zeit. Phy. Chem.*, VOL. 4, p. 129, 1899.
REMY : *Z. Phys. Chem.*, T. 89, p. 467, 1915 ; *Z. Phys. Chem.*, T. 118, p. 161, 1925 ; *Z. Phys. Chem.*, T. 124, p. 394, 1926 ; *Trans. Farad. Soc.*, T. 23, p. 381, 1927.
E. DARMOIS : *Leçons sur la conductibilité des électrolytes.*



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	7

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. — <i>Historique et Considérations générales</i>	9
Expériences de Wiedemann	10
— Quincke	11
Loi de Coehn	14
Expériences de J. Perrin	14
— W.-O. Brancroft	15
— Elissafoff	17
— H.-G. Byers et C. H. Walter	17
— F.-E. Bartell et C.-D. Hocker	18
— A. Gyemant	18
— Loeb	19
— F. Fairbrother et H. Mastin	19
— H.-C. Hepburn. Transport électrolytique de l'eau	23
CHAPITRE II. — <i>Mécanisme et Théorie de l'Electro-osmose</i>	25
Hypothèse de la traction mécanique (Wiedemann)	25
— de la couche double	26
Explication de l'électroosmose par la chimie des colloïdes	26
Théorie d'Helmholtz	29
Justification de l'hypothèse de Helmholtz	31
Action pH de la solution	31
Action des ions polyvalents. Application de la théorie de Gouy à l'écoulement à travers une fente	32
Possibilité d'interpréter les phénomènes d'électro- phorèse par la théorie de Debey.....	33
Origine et nature de la couche double	33
Rendement de l'électrophorèse et de l'électroosmose..	35

DEUXIEME PARTIE

